



COURS ET TRAVAUX DIRIGES DE THERMODYNAMIQUE

2003-2004

Réalisé conjointement par :
R. Clérac (MCF, Univ. Bordeaux I, IUT - HSE)
C. Coulon (PR, Univ. Bordeaux I, UFR de Chimie)
P. Goyer (PRAG, IUT - Mesures Physiques)
S. Le Boiteux (PR, Univ. Bordeaux I, UFR de Physique)
C. Rivenc (PRCE, IUT - Mesures Physiques)

COURS DE THERMODYNAMIQUE

INTRODUCTION

Expérience, théorie et modèle :

La physique et la chimie sont par nature des sciences expérimentales. La réalisation d'expériences et leur analyse sont donc essentielles. C'est le plus souvent par l'**expérience** que les sciences expérimentales progressent, même si l'élaboration de **théories** et de **modèles** est aussi une étape très importante. Ces trois concepts étant essentiels pour comprendre ce cours, nous commencerons ici par les définir en prenant un exemple emprunté à la thermodynamique.

L'expérience :

Au XIXème siècle, de nombreuses expériences ont été consacrées aux gaz. Parmi les résultats obtenus, citons en un, connu sous le nom de « loi de Mariotte » : pour un gaz dilué, le produit pV_{mol} (où p est la pression et V_{mol} le volume occupé par une mole de gaz) ne dépend que de la température. Ce résultat peut être obtenu de manière purement empirique. Il suffit pour cela de disposer d'appareils de mesures (en particulier d'un thermomètre et d'un baromètre) et de faire l'expérience qui consiste à mesurer V_{mol}, à une température donnée, en fonction de la pression. Notons que la loi de Mariotte a joué un rôle essentiel dans le développement de la thermodynamique puisqu'elle a permis de définir une nouvelle échelle de température, la **température absolue** T, en posant :

$$pV_{mol} = RT$$

où R est la « constante des gaz parfaits » dont nous reparlerons.

On peut noter que dans cette logique purement expérimentale, la formule ci-dessus n'est pas démontrée mais simplement **posée**. De plus, même si l'on s'est persuadé par l'expérience que la loi s'applique pour un grand nombre de gaz, il est purement gratuit de supposer que l'on peut généraliser cette loi à tous les gaz dilués. Pourquoi un nouveau gaz n'échapperait-il pas à la règle ?

Théorie et modèle :

Pour conforter un résultat expérimental, la démarche adoptée par les scientifiques consiste à élaborer des théories. Une théorie permet de décrire toute une classe de phénomènes physiques ou physico-chimiques. Ainsi, la théorie de l'électromagnétisme discute de l'ensemble des phénomènes électriques ou magnétiques. Dans le cadre d'une théorie, on analyse souvent un problème donné en construisant un modèle. Il s'agit par exemple de décrire un dispositif expérimental, éventuellement en le simplifiant, pour pouvoir appliquer une théorie et expliquer les résultats obtenus par l'expérience. On schématisera par exemple un circuit électrique par un

ensemble de résistances et de capacités pour pouvoir en calculer l'impédance et la comparer à la mesure.

Si l'on veut comprendre le comportement d'un gaz dilué, la théorie à utiliser est la **thermodynamique**, introduite dans la suite de ce cours. Ayant compris les bases de cette théorie, nous pourrons construire un modèle simple de gaz dilué, le **modèle du gaz parfait**. Grâce à ce modèle, nous **démontrerons** la relation $pV_{mol} = RT$, ce qui permettra en particulier de discuter le domaine de validité de cette expression.

Expérience et approche théorique sont donc complémentaires. Même si la seconde occupe la plus grande place dans un cours, il faut garder à l'esprit que les raisonnements effectués sont presque toujours guidés par l'expérience. Ce point de vue met en évidence l'importance des travaux pratiques dont le but est de permettre aux étudiants d'illustrer et d'approfondir les notions introduites en cours.

Une brève introduction à la thermodynamique :

Chaque théorie, chaque partie de la science que les étudiants découvrent à l'Université a son histoire. Celle-ci est souvent compliquée, semée d'embûches : la science ne se construit pas de manière « linéaire » et certaines intuitions, qui la font progresser, semblent *a posteriori* bien étranges. Progressivement se construit la forme la plus achevée qui est aussi en général la plus abordable, la plus facile à enseigner, car les idées y sont présentées dans l'ordre le plus logique. Connaître l'histoire de cette science, ses versions antérieures, relève plutôt de l'histoire des sciences, discipline malheureusement trop peu enseignée à l'Université.



La thermodynamique n'échappe pas à cette règle. C'est une science qui naît à la fin du XVIIème siècle. D. Papin (physicien français, 1647-1714) imagine alors l'ancêtre des machines à vapeur (figure ci-dessous : le piston à vapeur). L'essentiel était à l'époque de construire les machines indispensables à l'industrie naissante. On dit que Denis Papin eut l'idée de construire une machine utilisant la vapeur d'eau en regardant bouillir de l'eau dans une marmite. La vapeur soulevant le couvercle, elle pouvait donc aussi repousser un piston et ainsi fournir du travail. La motivation initiale était donc de répondre à un besoin industriel essentiel à l'époque : trouver les conditions optimales pour « **transformer** » la « **chaleur** » en « **travail** ». On trouve dans cette phrase les trois mots fondateurs de la thermodynamique. Le nom même donné à cette théorie emprunte à son histoire : il vient du grec « θερμη » et « δυναμις » qui signifient respectivement chaleur et force. Pourtant, nous verrons dans ce cours qu'aucun de ces trois concepts n'est essentiel pour comprendre la



version actuelle de la théorie. A l'époque, on s'intéressait davantage à la **machine thermique** qu'à l'eau qui sert à la faire fonctionner.

Entre le travail de D. Papin et la thermodynamique moderne telle qu'elle est enseignée aujourd'hui plusieurs étapes importantes vont marquer son histoire :



• en 1824, Nicolas Léonard Sadi Carnot (physicien français, 1796-1832) développe les premières réflexions sur « la puissance motrice du feu et des machines propres à développer cette puissance ». Ces machines servent alors de support expérimental à une réflexion scientifique et à une ébauche de théorie. En 1831, Carnot propose que la chaleur se conserve: un moteur thermique ne peut fournir du travail que s'il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue à la source froide.

• en 1860 : une nouvelle étape importante est franchie par James Prescott Joule (physicien et industriel anglais, 1818-1889). Il énonce le principe fondateur de la thermodynamique « L'énergie se conserve, c'est-à-dire que tout travail peut être intégralement transformé en chaleur ». Voilà énoncé le **premier principe de la thermodynamique** qui ne fait qu'exprimer un postulat maintenant accepté par tous : la conservation de l'énergie. L'énergie devient alors la grandeur importante de la thermodynamique et en particulier l'énergie propre au système : l'énergie interne U.



• en 1865 : Rudolph Clausius (physicien allemand, 1822-1888) précise que l'on ne peut pas faire n'importe quoi même si l'énergie se conserve. Il énonce **le second principe de la thermodynamique** qui permettra de définir la **température thermodynamique** (T) et une grandeur bien difficile à comprendre par cette approche, **l'entropie** (S).

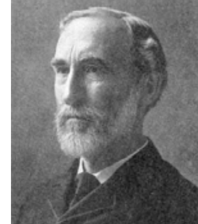


Ainsi, la thermodynamique du XIXème siècle est la science des **transformations**. De plus, le concept d'atome est loin d'être acceptée à cette époque. La version historique de la thermodynamique repose donc essentiellement sur des postulats, appelés **principes**, sans référence à la physique à l'échelle atomique. Ces différents postulats constituent un ensemble cohérent pour introduire la thermodynamique, mais cependant très peu abordable. Il est difficile de faire le lien entre l'expérience sur laquelle reposent les raisonnements, le fonctionnement d'une machine à vapeur, et de nombreuses applications modernes de la thermodynamique. Ceci est d'autant plus évident que la plupart de ces applications ne mettent pas en jeu l'étude de transformations. Depuis le début du XXème siècle, nous savons que l'objet premier de la thermodynamique est l'étude de **l'état d'équilibre** d'un système, situation particulière dans laquelle celui-ci se trouve avant ou après une transformation.

• en 1875 : les travaux de Ludwig Boltzmann (physicien autrichien, 1844-1906) démontrent que



la thermodynamique qui traite avant tout de phénomènes macroscopiques peut être comprise au niveau microscopique : les atomes existent ! Il introduit la célèbre relation définissant l'entropie d'un système : $S = k_B ln(\Omega)$. Dès lors, il est possible de donner un sens physique aux différentes grandeurs comme l'entropie ou la température, grâce au passage de l'échelle atomique (ou microscopique) à la description macroscopique d'un système.



• en 1880 : Josiah Williard Gibbs (physicien américain, 1839-1903) généralise le raisonnement de Boltzmann et définit les fonctions d'état énergie libre (F), enthalpie libre (G)… décrivant un état d'équilibre ; les notions de chaleur et de travail deviennent alors secondaires.

Ainsi, une nouvelle présentation de la thermodynamique se met progressivement en place à la croisée des XIXème et XXème siècles. Cette nouvelle approche, qui s'appuie essentiellement sur la description de l'atome, se verra renforcée par les travaux de Max Planck (1900) et Albert Einstein (1905) qui définissent les bases de la théorie de l'atome que l'on appelle la **mécanique quantique**.

C'est cette approche moderne, présentée de la manière la plus simple possible, que nous décrirons dans ce cours. L'état d'équilibre et les variables qui lui sont associées seront décrits dans un premier temps pour un corps pur. Dans un deuxième temps, nous décrirons les transformations qui permettent à ce corps pur de passer d'un état d'équilibre à un autre. Dans cette présentation, l'étude des transformations est une application parmi d'autres de la connaissance de l'état d'équilibre, et l'étude des cycles un cas particulier de transformations.

Ce cours pourra servir d'introduction à de nombreuses applications. Certaines y seront traitées directement, comme l'étude des diagrammes de phases (ou d'état) du corps pur, ou comme celle des machines thermiques et de leur rendement. D'autres, comme la description des réactions chimiques présentée dans le cours de « thermodynamique chimique », pourront s'appuyer sur les notions introduites ici. Dans ce but, le lecteur trouvera à la fin de ce cours un chapitre consacré au mélange de plusieurs corps purs.

Ces quelques exemples montrent que la thermodynamique est une science essentielle, à la fois pour la physique et la chimie. C'est grâce à la thermodynamique que de nombreux résultats de recherche en physique des matériaux sont actuellement discutés dans les laboratoires, comme l'étude des supraconducteurs, des matériaux magnétiques, des polymères ou des cristaux liquides. La thermodynamique est également essentielle en chimie pour l'étude des réactions et en particulier des équilibres chimiques. Nous découvrirons également, à travers de nombreux exemples donnés dans ce cours, qu'elle intervient très souvent dans l'explication de phénomènes de la vie courante.

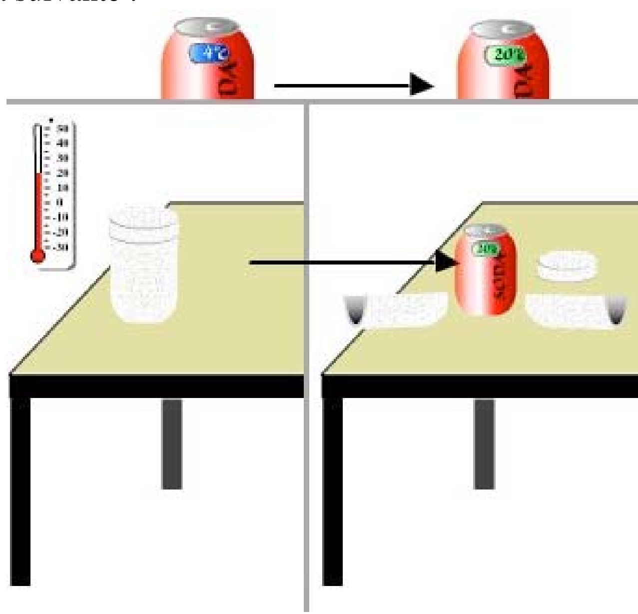
Signalons enfin que l'histoire de la thermodynamique est reprise plus en détail dans le dernier chapitre de ce cours.

Chapitre I : DECOUVRONS LE MONDE DE LA THERMODYNAMIQUE

I - Généralités :

1) Décrivons quelques expériences :

Nous allons, dans un premier temps, décrire trois expériences facilement réalisables. Le but est de faire sentir au lecteur quel est l'objet d'étude de la thermodynamique*. La première expérience est la suivante :

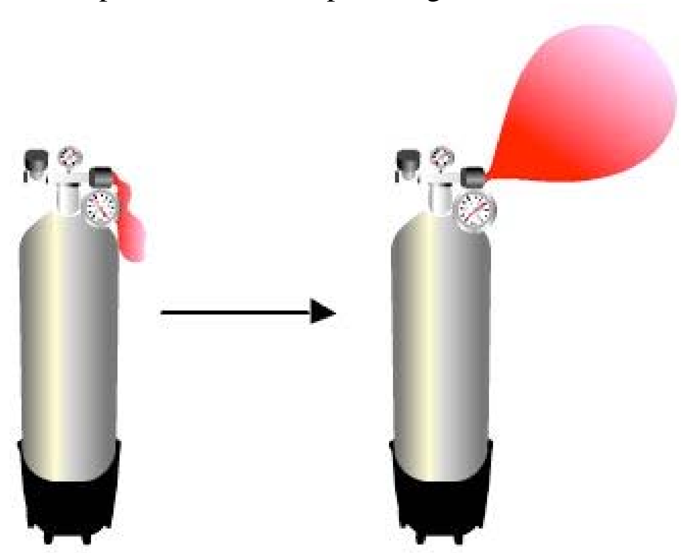


Vous avez placé depuis longtemps au réfrigérateur un récipient (une canette sur la figure ci-dessus) contenant votre boisson favorite. La température à l'intérieur du réfrigérateur est par exemple de 4°C. C'est aussi la température du liquide contenu dans la canette. Pour maintenir la boisson à cette température à l'extérieur du réfrigérateur (la canette étant par exemple placé sur une table dans une pièce à 20 °C), il faut « isoler » ce récipient, par exemple en l'entourant d'une paroi en polystyrène. Si l'on supprime cette paroi à un instant donné, la boisson va se réchauffer pour atteindre peu à peu la température extérieure. Nous savons tous que cette évolution n'est pas instantanée. Dans cette expérience, il existe donc deux situations distinctes : celle où la boisson se réchauffe, et celle où la température du liquide a atteint la température de la pièce. Dans ce dernier cas, on dit que le liquide est en **équilibre thermique** avec le milieu extérieur. Notons que le liquide se trouvait aussi en équilibre thermique avec son environnement à l'intérieur du réfrigérateur. Par contre, placé sans protection sur la table,

* Vous pouvez retrouver ces trois expériences et leur analyse sur le site Ulysse de l'Université: http://www.ulysse.u-bordeaux.fr

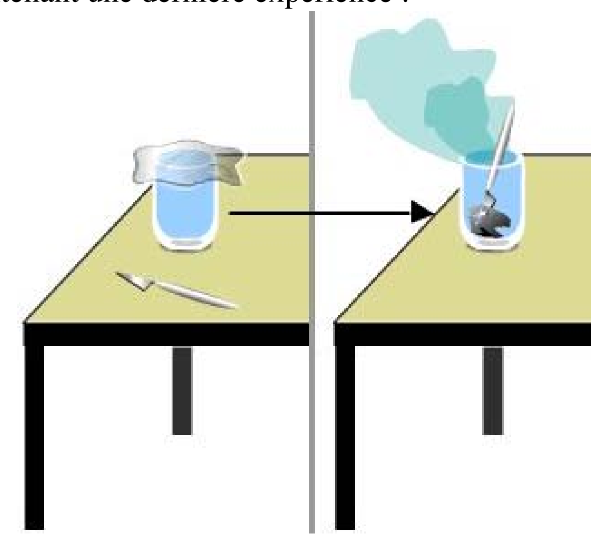
le liquide s'est réchauffé. Dans cette phase intermédiaire, il est **hors d'équilibre**, on dit qu'il subit une **transformation**, pour passer d'un **état d'équilibre** à un autre.

Soit maintenant l'expérience illustrée par la figure ci-dessous :



Une bouteille d'hélium est utilisée pour gonfler des ballons de baudruche. Initialement, la bouteille est fermée et un ballon vide est positionné à la sortie de la bouteille. Il est alors totalement dégonflé. Lorsqu'on ouvre la bouteille, du gaz s'en échappe et gonfle le ballon. Lorsque la pression d'hélium dans le ballon est égale à la pression dans la bouteille (bien sûr, l'expérimentateur s'est arrangé pour que la pression dans la bouteille ne soit pas suffisamment grande pour faire éclater le ballon), le volume du ballon n'évolue plus. On a, là encore, atteint un **état d'équilibre**. Comme celui-ci correspond à l'égalité de deux pressions, on parle **d'équilibre mécanique**.

Imaginons maintenant une dernière expérience :



On ouvre une bouteille d'éther dans une pièce fermée. Progressivement, l'odeur d'éther va être perceptible dans la pièce. Des molécules d'éther se sont donc échappées de la

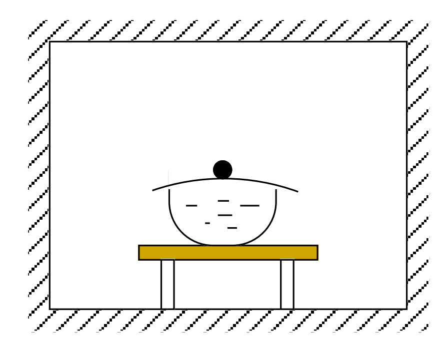
bouteille vers la pièce. Comme précédemment, il finit par s'établir un équilibre où une partie des molécules d'éther restera dans la bouteille, le reste se trouvant dans la pièce. Cet équilibre résulte ici d'un échange de matière (l'éther). On parle alors **d'équilibre osmotique**.

2) Quel point commun y a-t-il entre ces trois expériences ?

De fait, une première analyse des trois expériences précédentes nous a conduit à faire de la thermodynamique sans le savoir. Dans les trois cas, l'expérimentateur provoque une transformation. Au cours de celle-ci, nous observons une évolution d'un système en fonction du temps. Par exemple, le volume du ballon augmente dans le deuxième exemple. Dans le troisième, la quantité d'éther présente dans la pièce augmente avec le temps. Dans ce dernier cas, on note donc que la transformation s'accompagne d'un échange de matière entre la bouteille et la pièce. A la fin de l'expérience, quand un état d'équilibre est atteint, cet échange n'existe plus. Nous verrons dans la suite que des arguments du même type s'appliquent aux deux autres expériences. La thermodynamique est la théorie qui va nous permettre de faire une analyse quantitative de ces expériences et en particulier de caractériser la nature de l'état d'équilibre que l'on atteint.

3) Quelques définitions :

Prenons la marmite de Denis Papin et intéressons nous à l'eau qu'elle contient. La marmite sur laquelle on place par exemple un couvercle est posée sur une table, dans une pièce :



Choisir de s'intéresser à l'eau contenue dans la marmite, c'est faire le choix d'un **système**. Tout ce qui entoure le système (le « reste de l'univers ») constitue le **milieu extérieur**. Notons que dans l'exemple choisi, les **parois** de la marmite font partie du milieu extérieur, tout comme l'air contenu dans la pièce. Il serait bien sûr possible, pour la même expérience, de faire un choix différent de système (et donc de milieu extérieur). Dans la suite du cours, nous ferons parfois plusieurs analyses d'une même expérience en changeant le système étudié. *Il faut retenir à ce niveau qu'il est impossible d'élaborer un raisonnement thermodynamique sans d'abord parfaitement définir un système*. Pour terminer la description de la figure ci-dessus, on notera que les limites de la pièce sont matérialisées par des hachures. Dans toute la suite, cela voudra dire que ces limites, qui constituent de nouvelles

parois, isolent complètement l'intérieur de la pièce du reste de l'univers. En pratique, il est toujours possible d'isoler une partie de l'univers qui est seule susceptible de réaliser des échanges avec le système étudié. C'est cette partie « active » de l'univers que nous prendrons comme milieu extérieur. Nous pourrons alors déclarer que l'ensemble système plus milieu extérieur constitue un **système isolé**. Tout ce qui se situe à l'extérieur de cet ensemble pourra alors être ignoré dans les raisonnements.

Précisons alors une caractéristique importante du système (l'eau contenue dans la marmite dans l'exemple choisi). Nous savons tous que l'eau se présente sous forme de molécules de formule chimique H_2O. Dans une marmite de taille raisonnable, disons un litre, le nombre de molécules d'eau est extraordinairement grand. Rappelons que la masse molaire de l'eau est d'environ 18 g. Pour cette masse d'eau, il y a donc environ $N_A \approx 6{,}02\ 10^{23}$ molécules (nombre d'Avogadro) et donc environ $3{,}3\ 10^{25}$ molécules dans un litre d'eau. On dit que le système est **macroscopique**. Retenons dès maintenant :

La thermodynamique est une science qui décrit les systèmes macroscopiques.

C'est le très grand nombre d'atomes ou molécules contenus dans la marmite qui est à l'origine de la plupart des propriétés observées. Ainsi, l'eau bout à 100°C (à pression atmosphérique). On dit que l'on observe un changement d'état (ou changement de phase), liquide-vapeur, que l'on étudiera dans la suite de ce cours. Il n'y aurait pas de changement d'état si le nombre de molécules n'était pas macroscopique.

Une dernière idée est capitale. La thermodynamique ne permet pas de décrire les systèmes macroscopiques en toute circonstance. Pour préciser ceci, imaginons que, dans l'expérience précédente, la marmite contienne au départ de l'eau chaude (à une température supérieure à celle de la pièce). Nous savons intuitivement ce qui va se passer : l'eau va « se refroidir ». Si l'on attend très longtemps, la température de l'eau dans la marmite sera égale à celle de la pièce. A partir de là, une série de mesures de la température donnera toujours le même résultat. On a atteint un **état d'équilibre** du système. Les mesures effectuées sur le système sont alors indépendantes du temps; le système se trouve dans une situation particulièrement simple. L'étape qui a précédé était beaucoup plus complexe. Ainsi, lorsque l'eau « se refroidit », **sa température n'est plus définie**. Pour s'en convaincre, on peut plonger un thermomètre à différents endroits de la marmite (près des parois ou plus au centre) et on trouvera des valeurs différentes. De plus, la plupart des mesures effectuées sur le système donne des résultats dépendants du temps. Le système étudié est alors **hors d'équilibre** car il subit une **transformation**.

On appelle ainsi transformation le passage d'un état d'équilibre à un autre.

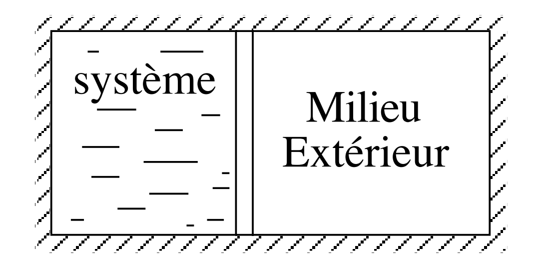
Au XIXème siècle, les premières expériences sur lesquelles furent construits les fondements de la thermodynamique portaient sur des transformations (il faut provoquer une transformation pour produire du travail dans une machine). Paradoxalement, les scientifiques qui ont amélioré la théorie au début du XXème siècle ont montré que le véritable objet d'étude de la thermodynamique était la description de l'état d'équilibre. L'étude des transformations devient alors une application de l'analyse de l'état d'équilibre. Au XIXème siècle, la thermodynamique a, en quelque sorte, été inventée à l'envers. Il est naturel, au début du XXIème siècle, de remettre les choses à l'endroit ! Ce premier chapitre est donc naturellement consacré à la description de l'état d'équilibre.

4) Le schéma à 2 compartiments, le monde en miniature :

Dans l'expérience précédente, nous avons choisi le système (l'eau dans la marmite) et le milieu extérieur (la pièce plus les parois de la marmite). Précisons tout d'abord le rôle des parois qui séparent le système du milieu extérieur. Dans une expérience réelle, ces parois sont constituées d'une certaine quantité de matière. On peut cependant toujours raisonner en supposant les parois comme une frontière immatérielle. Dans ce cas, elles n'appartiennent ni au système, ni au milieu extérieur. Elles restent cependant essentielles car elles fixent les **conditions aux limites** imposées au système.

Ainsi, si le récipient que l'on sort du réfrigérateur est entouré d'une paroi de polystyrène, le liquide qu'il contient restera à sa température initiale tant que l'on laissera cette paroi isolante. De même, à l'inverse, la bouteille contenant de l'éther peut être poreuse, ce qui entraînera, bouchon fermé, un échange de molécules d'éther entre la bouteille et la pièce. Si cette bouteille est en verre, il faudra l'ouvrir pour permettre cet échange. Ainsi, la nature des parois détermine les échanges possibles entre le système et le milieu extérieur. Lorsque l'échange d'atomes ou de molécules est interdit, on parle de **système fermé**. Si tout échange d'énergie est interdit, on parle de **système isolé**.

Pour compléter les arguments précédents, on notera que l'on va retrouver dans toute la suite le couple système / milieu extérieur. Cet ensemble peut se schématiser de manière très simple : par un schéma à deux compartiments. Ainsi, on peut imaginer déformer continûment la figure précédente pour amener la marmite dans un coin de la pièce, puis déformer la pièce pour se retrouver dans la situation suivante :



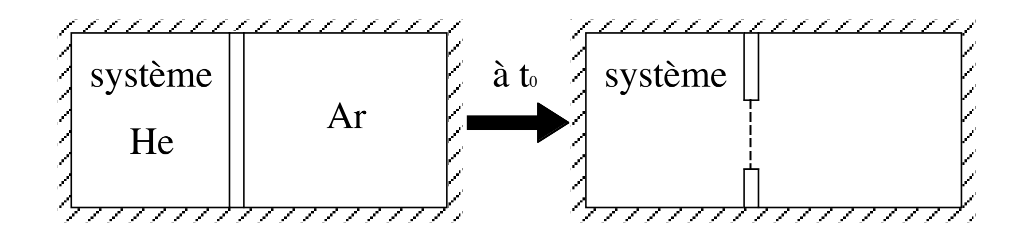
Le compartiment de gauche symbolise alors le système, celui de droite le milieu extérieur. La paroi qui sépare les deux compartiments symbolise l'ensemble des parois existant à la frontière du système. Les hachures rappellent que l'ensemble système plus milieu extérieur constitue un système isolé. Il faut bien sûr réaliser que ce schéma n'est pas « à l'échelle » : en général, le milieu extérieur est de beaucoup plus grande taille que le système lui-même et il faudrait alors dessiner un compartiment de droite beaucoup plus gros que celui de gauche !

Les trois expériences décrites au début de ce chapitre peuvent être schématisées de la même façon, une fois choisi le système et le milieu extérieur. Cela signifie que la forme de la canette dans la première expérience, la forme du ballon et de la bouteille de gaz dans la deuxième ou la forme de la bouteille qui contient l'éther dans la troisième ne sont pas importantes.

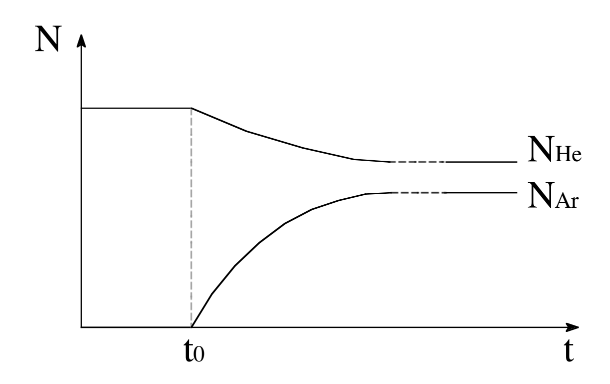
En fait, on peut décrire de nombreuses expériences de thermodynamiques grâce à ce schéma à deux compartiments.

5) Précisons les choses avec un nouvel exemple :

Considérons un récipient fermé contenant un gaz (par exemple de l'hélium) posé dans une pièce contenant un autre gaz (de l'argon par exemple). Au temps t_0, on ouvre ce récipient (on perce la paroi). Si l'on adopte la schématisation précédente, nous représenterons l'expérience de la façon suivante :



Mesurons alors le nombre d'atomes d'hélium, N_{He}, et d'atomes d'argon, N_{Ar}, dans le système (dans le compartiment de gauche) au cours du temps :



Pour $t < t_0$, N_{He} et N_{Ar} ne dépendent pas du temps. De plus, N_{Ar} est nul. Le système étant préparé ainsi depuis très longtemps, ses propriétés ne dépendent pas du temps. Il se trouve alors dans un **état d'équilibre**. L'ouverture du récipient à t_0 provoque une **transformation** au cours de laquelle les nombres d'atomes N_{He} et N_{Ar} dans le système changent. C'est donc grâce à un échange de matière que le système atteint un nouvel état d'équilibre où N_{He} et N_{Ar} sont maintenant tous les deux non nuls et ne changent plus. On retiendra :

Lorsque qu'un état d'équilibre est atteint, il n'y a plus d'échange entre le système et le milieu extérieur

Une définition plus rigoureuse de l'état d'équilibre d'un système est donc :

Un état d'équilibre d'un système macroscopique est une situation particulière où le système n'échange rien avec le milieu extérieur et où ses propriétés macroscopiques sont indépendantes du temps.

On précise ici « propriétés macroscopiques » car il s'agit de résultats de mesures « à notre échelle ». Par exemple, on mesure les nombres N_{He} et N_{Ar}, ce qui revient à estimer la masse d'hélium ou d'argon présente dans le système. Nous verrons dans le chapitre suivant ce que l'on peut dire si l'on observe le système avec une résolution beaucoup plus grande, pour suivre par exemple les atomes individuellement.

A contrario, pendant une transformation, il peut y avoir des échanges entre le système et son environnement. Nous verrons dans la suite en quoi consistent ces échanges.

Nous retiendrons dès maintenant :

La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique.

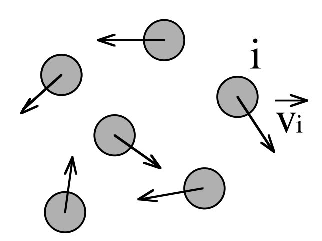
Il est donc indispensable de préciser la nature de l'état d'équilibre et en particulier de définir les grandeurs qui le caractérisent.

II - L'état d'équilibre macroscopique :

1) Energie totale :

Nous savons que l'une des caractéristiques d'un système quelconque (outre sa position, sa vitesse, …) est son énergie. Ainsi si nous lançons une balle en l'air, cette énergie se compose de deux contributions, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. De manière plus générale, **l'énergie totale** d'un système est donnée par la somme de toutes les contributions à l'énergie.

Prenons l'exemple d'un gaz (par exemple de l'hélium). Si l'on observe ce système à l'échelle atomique (on dit alors que l'on en fait une **description microscopique**), le système est constitué d'un ensemble d'atomes en mouvement :



Dans le cas le plus simple où il n'y a pas d'interaction entre les atomes, l'énergie de ce système est la somme des énergies cinétiques de chaque atome : $E_c = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \vec{v}_i^{\,2}$, où m est la masse d'un atome, $\vec{v}_i$ la vitesse de l'atome i et N le nombre total d'atomes.

Exercice 1 : A propos de l'origine des énergies en mécanique.
On écrit en général l'énergie cinétique d'un atome de masse m :

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} m \vec{v}^{\,2}$$

ce qui implique que l'énergie cinétique est nulle quand la vitesse est nulle. Selon la théorie de la relativité restreinte, une formule plus générale est :

$$\varepsilon_c = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{v}^{\,2}}{c^2}}$$

Que devient cette formule pour v petit devant c (vitesse de la lumière) ? On donne la formule approchée $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$, pour x << 1. Quelle est alors la nouvelle origine des énergies ? Que devient alors l'origine des énergies pour un système de N atomes ?

On retiendra de l'exercice 1 que, dans tout problème de mécanique, il faut faire un choix d'origine des énergies. Ceci se généralise à toute la physique et se répercute en particulier sur les raisonnements effectués en thermodynamique.

2) Postulat de conservation de l'énergie :

En thermodynamique, comme dans toute la physique et la chimie, on admet le postulat de conservation de l'énergie :

L'énergie totale d'un système se conserve

Ainsi, toute variation de l'énergie totale d'un système résulte d'un échange entre le système et le milieu extérieur. Donc (puisqu'il n'y a pas d'échange à l'équilibre) :

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie totale du système reste constante

3) L'énergie interne U :

Enlevons de l'énergie totale tout ce qui n'est pas intéressant pour faire de la thermodynamique, par exemple l'énergie de translation ou de rotation résultant d'un mouvement d'ensemble du système (ce n'est pas parce que l'on donne un coup de pied dans la marmite que la description de l'eau qu'elle contient est différente !). De plus, éliminons tout effet d'un champ extérieur, par exemple le champ de pesanteur (la description de l'eau sera la même au premier étage et au rez-de-chaussée d'un bâtiment !). Une fois enlevés ces différents termes, il ne reste que l'énergie propre au système lui même. Pour cette raison, on parle alors d'énergie interne :

L'énergie interne U est l'énergie du système au repos, en absence de champ extérieur

Donc :

Si le système est au repos et en absence de champ extérieur, le principe de conservation de l'énergie s'applique à U qui reste constante à l'équilibre

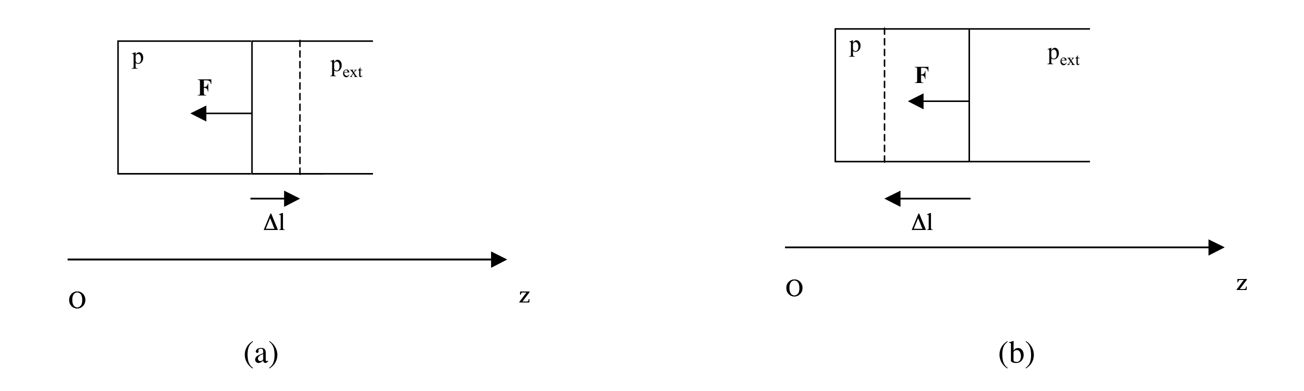
4) Grandeurs d'état :

Dans toute la suite, on considère, sauf exception, le système au repos et en absence de champ extérieur. L'énergie interne U reste alors constante à l'équilibre. C'est donc une grandeur qui caractérise en partie cet état d'équilibre. On dira que **U est une grandeur d'état**.

De manière plus systématique, on cherche une liste de grandeurs d'état qui caractérisent l'état d'équilibre d'un système macroscopique. En plus de l'énergie interne U, on peut aussi citer le nombre d'atomes N de chaque espèce atomique ou moléculaire présente dans le système. De manière empirique, on sait aussi que la température T (à définir rigoureusement dans la suite du cours) ou la pression p doivent être des grandeurs d'état.

Le volume V du système est également une grandeur d'état. En effet, une modification de volume ΔV d'un système implique un échange d'énergie (de travail mécanique) entre le système et le milieu extérieur. Par exemple, si la pression extérieure, p_{ext}, est supposée constante, le travail des forces de pression[†] est :

$$W = \vec{F}.\Delta\vec{l} = -p_{ext}\Delta V$$



Dans le cas (a), la force appliquée à une composante suivant z négative et la variation de volume est positive, W est donc négatif. Dans le cas (b), la force n'a pas changé de sens, mais la variation de volume est négative. W est donc positif.

On peut donc commencer à dresser une liste de **grandeurs d'état** : T, p, U, V, N... Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes. Ainsi, l'énergie interne U d'un corps pur (système constitué d'un seul type d'atomes[‡]) varie avec T, V et N. Donc, on pourra considérer que U est fonction de T, V et N. On dira donc que U est une **fonction d'état**, T, V, N jouant alors le rôle de **variables d'état**. Toutefois, en inversant la relation U(T, V, N), on obtient par exemple T(U, V, N) où T est maintenant une fonction d'état, et U, V et N des variables d'état. Toute variable d'état peut donc être fonction d'état et réciproquement. C'est pour cette raison que l'on parle de grandeurs d'état.

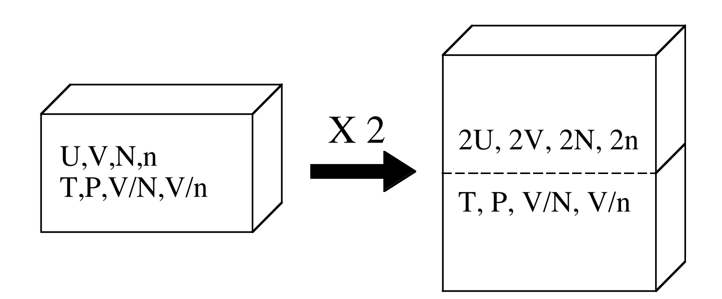
Remarquons enfin que U, V et N sont définies même hors d'équilibre. Ce n'est pas le cas de T ou p. En fait, on sait définir l'énergie, le volume ou le nombre d'atomes indépendamment de toute analyse thermodynamique. Pour cette raison, on dit que U, V et N sont des **grandeurs d'état primitives**.

[†] Le travail des forces de pression est calculé en considérant la force extérieure qui s'applique sur la paroi. Cette force est toujours dirigée de l'extérieur vers l'intérieur, quelles que soient les pressions relatives.

[‡] Dans la suite, on parlera pour simplifier d'atomes, même si les constituants élémentaires du système sont des molécules.

5) Variables (fonctions) d'état intensives / extensives :

On multiplie la taille d'une expérience par 2, toute chose égale par ailleurs :



Certaines variables (comme U, V, N) ont doublé. On dit que ce sont des **variables extensives**. D'autres n'ont pas changé (comme p ou T). On dit que ce sont des **variables intensives**. Remarquons que v_N=V/N, volume par atome, rapport de deux variables extensives, est une variable intensive. On peut aussi introduire le nombre de moles, n = N/N_A qui est une variable extensive (en passant de N à n, on effectue en quelque sorte un simple « changement d'unité »). Alors, le volume molaire V_{mol}=V/n est une variable intensive.

***Exercice 2** : Compléter le tableau suivant*

Variable	*Variable intensive*	*Variable extensive*
V		
1/V		
V/N		
V^2/N		
V^2		
p/V		
pV		
$ln(V/Nv_0)$ (v_0=cste)		
1/T		
T^2		

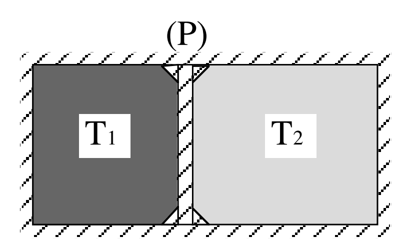
On notera après l'exercice 2 que certaines variables ne sont ni intensives, ni extensives, comme par exemple 1/V.

III - Le contenu de l'état d'équilibre :

1) Description d'une expérience :

Considérons la première expérience décrite dans ce chapitre : un récipient contenant un liquide initialement à 4°C est posé sur une table, dans une pièce dont la température est de 20°C. Adoptons une schématisation avec deux compartiments. Le compartiment de gauche symbolise le système (le liquide), celui de droite le milieu extérieur (la pièce). La paroi centrale symbolise l'ensemble des parois autour du liquide qui contrôlent les échanges entre le système et le milieu extérieur.

Initialement, la paroi centrale empêche tout échange entre le système et le milieu extérieur. On dit que cette paroi est **isolante**§. Dans une expérience réelle, une paroi métallique entourée d'une couche d'isolant comme le polystyrène constitue une bonne approximation de paroi isolante. Suivant la convention déjà introduite, on hachure alors la paroi centrale (P) :



Préparés ainsi, le système et le milieu extérieur se trouvent chacun dans un état d'équilibre. La température T et la pression p du système sont mesurables. Elles n'ont aucune raison d'être égales à la température et à la pression du milieu extérieur, la paroi centrale assurant une parfaite isolation du système.

On modifie à un instant donné la nature de la paroi centrale, en enlevant le polystyrène. Il ne reste alors que la paroi métallique de la canette et des échanges d'énergie sont maintenant possibles entre le système et le milieu extérieur.** On dit que l'on a transfert de **chaleur**††. Par contre, la paroi centrale est indéformable et imperméable (c'est-à-dire non poreuse), ce qui assure que le volume et le nombre d'atomes présents dans le système ne changent pas. On génère ainsi une transformation où un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur s'effectue à volume et à nombre d'atomes constants. On atteint alors un nouvel état d'équilibre et nous savons intuitivement que la température du système est maintenant égale à celle du milieu extérieur.

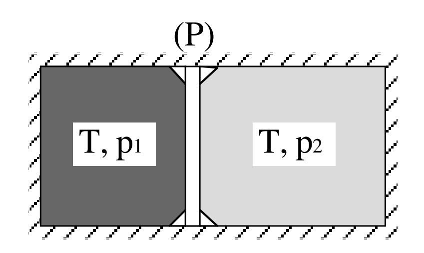
On dit que le système et le milieu extérieur sont en équilibre thermique.

---

§ Traditionnellement, on qualifie d'**adiabatique** une paroi empêchant tout échange de chaleur. Une paroi isolante est adiabatique, indéformable et étanche.

** On dit alors que la paroi est **diathermale**.

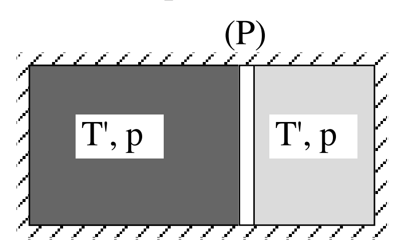
†† La notion de chaleur ne peut se définir que dans le cadre d'un échange entre le système et le milieu extérieur, c'est à dire pendant une transformation. La chaleur n'est pas une grandeur d'état qui peut caractériser un état d'équilibre.



Notons que les pressions du système et du milieu extérieur sont encore *a priori* différentes et il n'y a pas eu non plus de mélange entre le liquide du système et le gaz de la pièce (le milieu extérieur). Repartons de ce nouvel état d'équilibre, en imaginant que la paroi qui entoure le système peut se déformer, ou bouger, changeant le volume du système.

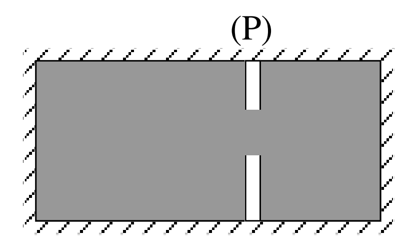
On débloque maintenant la paroi centrale qui se déplace jusqu'à ce que les pressions du système et du milieu extérieur deviennent identiques (dans ce cas la somme des forces qui s'appliquent sur la paroi centrale est nulle et celle-ci peut rester immobile).

Dans cette deuxième étape, qui rappelle la deuxième expérience décrite au début de ce chapitre, le volume du système a changé : il y a eu **échange de volume** entre le système et le milieu extérieur. Notons que cet échange, qui résulte du travail des forces de pression du milieu extérieur, est également un transfert de **travail** mécanique. Il aboutit à l'égalité des pressions, c'est-à-dire à l'**équilibre mécanique** :



Le système et le milieu extérieur sont en équilibre thermique et mécanique

Une troisième étape est encore possible : on peut provoquer une nouvelle transformation en perçant la paroi centrale, c'est-à-dire en permettant un échange d'atomes entre le système et le milieu extérieur. C'est ce que nous avions fait en ouvrant une bouteille d'éther dans un pièce (troisième expérience). Cet échange de matière conduit à un nouvel équilibre que l'on appelle **équilibre osmotique** :



Le système et le milieu extérieur sont maintenant en équilibre thermique, mécanique et osmotique. On dit qu'ils sont alors en ***équilibre thermodynamique***

Ainsi, l'équilibre thermodynamique résulte, dans cette expérience, de la conjonction des trois équilibres, thermique, mécanique et osmotique.

Exercice 3 :

On considère deux systèmes d'un même corps pur, constitués du même nombre d'atomes N, en équilibre thermodynamique à la pression p et à la température T. Les volumes de ces deux systèmes sont-ils toujours égaux ?

Après cet exercice, on notera qu'il y a deux types de grandeurs intensives. Celles, comme T ou p, qui s'égalisent quand deux systèmes sont en équilibre thermodynamique. On dit que ce sont des paramètres intensifs de type **champ**. D'autres, construites comme le rapport de deux variables extensives (comme V/N) peuvent rester différentes. On dit que ce sont des paramètres intensifs de type **densité**.

2) Bilan énergétique :

A chaque étape du raisonnement, on a pu identifier des échanges entre le système et son environnement qui correspondent tous à des échanges d'énergie. Ainsi, les transferts de chaleur (étape 1) ou de travail (étape 2) sont des échanges d'énergie. L'étape 3 correspondant à un échange de matière implique également une modification de l'énergie interne du système. On dit aussi que l'on transfère du **travail chimique**. A chaque étape, le système passe d'un état d'équilibre à un autre. L'énergie interne varie. Cette variation correspond à l'échange d'énergie avec le milieu extérieur.

Analysons plus en détail **l'étape 2**, qui aboutit à l'équilibre mécanique. L'échange d'énergie est alors un transfert de travail mécanique qui correspond à un échange de volume entre le système et l'environnement. Ce dernier aspect est le plus important : le travail, contrairement au volume n'est pas une grandeur d'état (il n'y a pas une certaine quantité de travail à l'équilibre dans un système). Puisque l'on cherche une liste des grandeurs d'état attachées à l'état d'équilibre, on retiendra que l'étape 2 correspond à un échange de volume. Dans le même temps, l'équilibre mécanique est atteint quand les pressions du système et de l'environnement sont égales. On met ainsi en évidence un couple de **grandeurs d'état conjuguées** (nommées aussi **variables conjuguées** si l'on traite ces grandeurs comme des variables) :

V, variable ***extensive*** *s'échange, p variable* ***intensive*** *s'égalise.*

Il est assez naturel que la variable V qui s'échange soit extensive (il faudra échanger deux fois plus pour arriver au même résultat si le système est deux fois plus gros). De même, il est normal que p soit intensif car l'égalité des pressions intervient quelle que soit la taille du système.

Considérons **l'étape 1** (qui conduit à l'équilibre thermique). Nous connaissons intuitivement la variable intensive qui s'égalise : il s'agit de la température T. La grandeur d'état qui s'échange nous est inconnue (il ne peut s'agir de la chaleur car celle-ci n'est pas une grandeur d'état, tout comme le travail). Il s'agit donc d'une nouvelle grandeur d'état, extensive, qu'il faut définir à ce niveau. On l'appelle **entropie** et on la note S.

Considérons enfin **l'étape 3**. Nous connaissons la variable extensive qui s'échange, c'est le nombre d'atomes (il y en a deux, N_1 et N_2, si deux types d'atomes sont présents). La variable intensive (une par type d'atome) est inconnue. On l'appelle **potentiel chimique** et on la note μ. On doit introduire μ_1 et μ_2 si deux types d'atomes sont présents.

On peut résumer l'état de la discussion par un tableau qui fait apparaître les couples de variables conjuguées à chaque étape :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive qui s'échange	
Equilibre thermique	T	S	Transfert de chaleur Q
Equilibre mécanique	p	V	Transfert de travail W
Equilibre osmotique	μ_1	N_1	Transfert de travail chimique Φ
	μ_2	N_2	

Il y a quatre lignes au tableau dans l'exemple choisi car il n'y a que 4 façons indépendantes d'échanger de l'énergie entre le système et son environnement. De même, pour un corps pur simple (un seul type d'atomes et dans lequel aucun phénomène électrique ou magnétique n'intervient), il n'y a que 3 modes d'échanges indépendants et donc trois lignes au tableau qui devient alors :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive qui s'échange
Equilibre thermique	T	S
Equilibre mécanique	p	V
Equilibre osmotique	μ	N

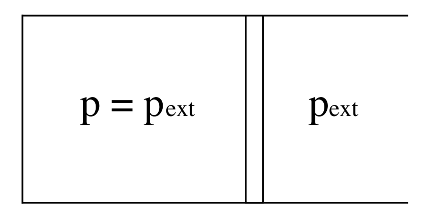
Terminons la discussion en prenant l'exemple du corps pur simple (un chapitre sera consacré au mélange de plusieurs corps purs en complément du cours). Les trois lignes du tableau correspondent à des échanges d'énergie. Ceci signifie qu'il y a pour un corps pur trois façons indépendantes de faire varier l'énergie interne :

- à V et N constants, en faisant varier S
- à S et N constants, en faisant varier V
- à S et V constants, en faisant varier N

En d'autres termes, l'énergie interne U est fonction des trois variables indépendantes S, V, et N, soit U(S, V, N). Ici U est traitée comme fonction et S comme variable. Il est bien sûr équivalent d'inverser le raisonnement et de considérer que S est fonction de U, V et N, soit S(U, V, N). Présenté ainsi, notre raisonnement montre qu'une façon de connaître l'état d'équilibre suppose la connaissance de la fonction S(U, V, N), les variables primitives U, V et N étant connues. Une étape essentielle de la construction de la thermodynamique est donc la définition de l'entropie qu'il faudra dans un premier temps exprimer en fonction de U, V et N. Nous verrons au chapitre suivant que la signification physique de cette grandeur d'état peut être précisée si l'on part d'une description à l'échelle atomique du système, pour remonter à l'état d'équilibre macroscopique.

3) Les grandeurs d'état T, p et μ :

Avant de faire ce travail, nous allons nous convaincre que la seule connaissance de la fonction S(U, V, N) permet de caractériser complètement l'état d'équilibre d'un corps pur et permet par exemple de construire complètement le tableau présenté précédemment. Puisque U, V, N et S sont supposés connus, il faut montrer que la fonction S(U, V, N) permet de calculer les grandeurs d'état restantes, soit T, p et μ. Pour ceci, on s'appuiera une fois de plus sur l'étape 2 de l'expérience décrite précédemment. Une fois l'équilibre mécanique établi, la situation est la suivante :



A partir de là, modifions le volume du système de dV (infiniment petit). L'échange infinitésimal d'énergie* entre le système et le milieu extérieur qui résulte de cette variation de volume s'écrit :

$$dU = \delta W = -p_{ext}dV = -pdV$$

* On note δW, plutôt que dW, le travail élémentaire pour bien noter que W n'est pas une grandeur d'état.

On applique ici la formule générale du travail échangé lorsque la pression extérieure est connue, avec de plus, $p = p_{ext}$ (équilibre mécanique).

On notera que dU correspond, dans ce cas particulier, à la variation d'énergie interne (sans rien changer d'autre, c'est-à-dire compte tenu de la discussion précédente, à S et N constants).† La pression s'obtient donc, au signe près, en effectuant le rapport dU/dV, soit avec une notation plus correcte (car elle précise les variables fixées lors de la dérivation) :

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$$

Le signe moins permet ici de retrouver la définition habituelle de la pression (quantité toujours positive ou nulle avec cette convention de signe donnée au paragraphe II-4).

Donc, une fois la fonction U(S, V, N) connue, il suffit de calculer sa dérivée partielle par rapport à V, à S et N constants, pour obtenir la pression. Par analogie, on définira les deux autres grandeurs intensives T et μ à partir des deux autres dérivées partielles de cette fonction. Cette fois, il n'y a pas de définition pré-établie et donc pas de raison d'introduire un signe moins, soit :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \qquad \text{et} \qquad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

Cela revient à écrire la différentielle totale de la fonction U(S, V, N) :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

On notera que cette différentielle totale contient trois termes (pour un corps pur) puisque que l'énergie interne est alors fonction de trois variables indépendantes.
On reconnaît dans cette forme différentielle (ou dans les définitions de T, p et μ) les couples de variables conjuguées. On dira que T et S sont conjuguées par rapport à U, tout comme -p et V ou μ et N. Pour prendre en compte le signe moins associé à la pression, on actualisera le tableau précédent :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive qui s'échange
Equilibre thermique	T	S
Equilibre mécanique	-p	V
Equilibre osmotique	μ	N

† Ce n'est pas la différentielle totale de U qui correspondrait à la variation la plus générale de cette fonction (voir le rappel mathématique sur les fonctions à plusieurs variables à la fin de ce chapitre).

4) Une formulation équivalente des équations d'état :

Les trois relations précédentes permettent de calculer T, p, μ à partir de la fonction U(S, V, N) et ainsi de compléter la construction du tableau. On les appelle les trois **équations d'état** du système. Pour un corps pur, il y a bien trois équations d'état, puisqu'il y a trois lignes au tableau (de même, il y en a quatre pour un mélange de deux constituants).

Compte tenu de la discussion du paragraphe précédent, il est cependant plus naturel de partir de la fonction S(U, V, N) et donc de chercher la signification physique des trois dérivées partielles de cette fonction. A partir de :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

on tire :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

soit :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \qquad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

Ceci constitue une nouvelle forme, équivalente à la première, des trois équations d'état d'un corps pur.‡ On montre ainsi que la fonction S(U, V, N) permet directement de calculer T, p, μ (en fait 1/T, p/T et μ/T) et donc de compléter la connaissance du tableau. Tout comme U(S, V, N), cette fonction contient donc **à elle seule** toute l'information sur l'état d'équilibre du corps pur. On notera que 1/T et U forment un couple de variables conjuguées par rapport à S, tout comme p/T et V ou -μ/T et N.

5) Signification physique des équations d'état :

Reprenons l'analyse d'une expérience qui conduit à l'équilibre mécanique. A T et N fixés, une modification de volume conduit à l'égalité des pressions du système et du milieu extérieur. Dans une telle expérience, on ne peut donc pas prétendre fixer simultanément p et V. Si l'on fixe le nombre d'atomes (la quantité de matière), la température et la pression d'un système, il n'est plus possible de contrôler aussi le volume de ce système. Réciproquement, ayant fixé le nombre d'atomes et la température, on ne peut pas contrôler la pression si l'on a déjà fixé le volume.

D'un point de vue purement mathématique, considérons les deux premières équations d'état écrites à partir de l'entropie. La première va permettre de calculer T(U, V, N). La seconde va donner p/T en fonction du même jeu de variables. En rassemblant ces deux informations, on va en déduire U(T, V, N) et p(T, V, N).

‡ Notons ici que l'énergie interne s'exprime en joule (J) et l'entropie en joule par kelvin (J/K).

Prenons par exemple la deuxième de ces fonctions. Elle indique que la pression s'exprime en fonction des variables T, V et N. En inversant cette relation, on pourra de manière équivalente exprimer V en fonction de T, p, N. Les quatre grandeurs d'état T, V, N et p ne sont donc **pas indépendantes**. Plus précisément, on note que ce sont les **variables conjuguées** V et p qui ne sont pas indépendantes.

De manière plus générale, deux variables conjuguées quelconques ne sont pas indépendantes. Pour préciser l'état d'équilibre d'un système, il faut choisir un jeu de trois variables indépendantes en prenant une variable par ligne du tableau précédent. Une fois ce choix effectué, le reste de l'information s'obtiendra soit par des mesures, soit en élaborant un modèle du système étudié. Les équations d'état expriment précisément les relations existant entre les différentes variables d'état.

Cette remarque prendra tout son sens dans la suite de ce cours, par exemple lorsque nous traiterons des applications. Ainsi, pour décrire le diagramme d'états d'un corps pur, il faut choisir deux variables intensives indépendantes, car la quantité de matière n'est pas pour cette discussion une variable pertinente (voir chapitre IV). En accord avec la discussion précédente, ces variables seront par exemple T et p ou encore T et V_{mol} (soit la variable V normalisée à une mole), mais jamais p et V_{mol}.

IV – Coefficients thermoélastiques et calorimétriques :

1) Généralités :

A ce stade du cours, les grandeurs d'état introduites nous sont plus ou moins familières. Pour le réaliser, il suffit de se demander celles que nous saurions mesurer. Il est clair que la mesure de la température, de la pression, du volume ou du nombre d'atomes (c'est-à-dire de la masse si la masse molaire du corps pur est connue) sont possibles. Il n'en est pas de même pour l'entropie et le potentiel chimique. C'est pour cette raison que nous avons tendance à privilégier les jeux de variables indépendantes (T, V, N) ou (T, p, N). De plus, le paragraphe précédent nous a montré l'intérêt de mesurer ou de calculer à l'aide d'un modèle U(T, V, N) ainsi que la relation existant entre p, T, V et N. Dans ce but, nous allons introduire des quantités mesurables qui permettent de préciser ces relations.

2) Coefficients thermoélastiques :

Le but est de caractériser la variation avec T et p du volume d'un système. On définit essentiellement deux coefficients thermoélastiques :

• le **coefficient de dilatation isobare** α qui mesure la variation de volume liée à une variation de T, à p et N constants :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{1}{v_N}\left(\frac{\partial v_N}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_{mol}}\left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial T}\right)_p$$

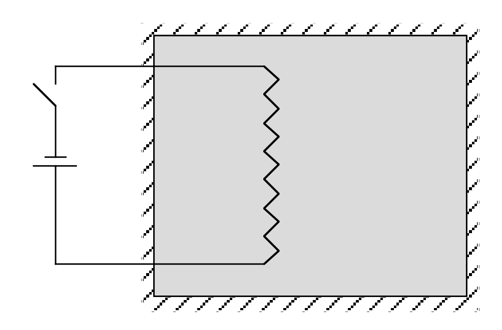
• le **coefficient de compressibilité isotherme** χ_T qui mesure la variation de volume en fonction de la pression, à T et N constants :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{1}{v_N}\left(\frac{\partial v_N}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_{mol}}\left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial p}\right)_T$$

(le signe - permet de définir un coefficient positif car V diminue quand p augmente).
Pour un système incompressible, on a : $\chi_T = 0$ (pas de variation du volume molaire avec p).

3) Coefficients calorimétriques :

On veut maintenant caractériser la fonction U(T, V, N). Comme l'origine des énergies est choisie arbitrairement, seules les variations de l'énergie interne sont mesurables. Il est en particulier intéressant de caractériser la variation de l'énergie interne avec T, à V et N constants. La raison en est la suivante.
On imagine que l'on réalise l'expérience suivante :



On apporte une quantité d'énergie ΔE par une résistance électrique. C'est le seul apport car les parois autour du système sont adiabatiques. On cherche la relation avec la variation de température ΔT. La réponse du système est alors caractérisée par le rapport $\frac{\Delta E}{\Delta T}$. Pour cette expérience, on a encore ΔE = ΔU, et si cette quantité est infiniment petite, le rapport précédent tend vers $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$. Cette quantité est appelée **capacité calorifique à volume constant*** (sous entendu aussi à N constant). On voit que pour la calculer il faut partir de la fonction U(T, V, N). On a ainsi :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

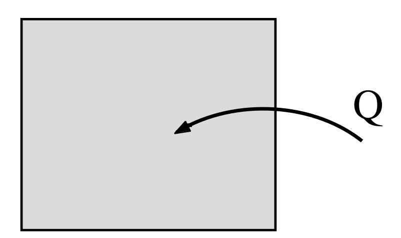
soit :

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

* Les capacités calorifiques sont quelquefois appelées capacités thermiques.

Ainsi, C_V est extensive et l'on définit aussi la capacité calorifique par atome $c_V = C_V/N$ ou par mole $C_V^{mol} = C_V/n$. Lors d'une normalisation par gramme, on parle plutôt de **chaleur spécifique**. Ces trois dernières grandeurs sont intensives.

On notera qu'une variante de l'expérience précédente est la suivante :



L'apport énergétique est cette fois réalisé par un transfert de chaleur $\Delta E = Q$. On a toujours $\Delta E = \Delta U$ et la quantité de chaleur reçue par le système dans cette transformation qui s'effectue à V et N constants est identifiable à ΔU.

On écrit quelquefois :

$$Q_V = \Delta U$$

et pour une transformation infinitésimale[§] :

$$\delta Q_V = C_V dT$$

De manière équivalente, on peut dire que C_V mesure aussi le rapport entre la chaleur échangée à V et N constants et la variation de température.

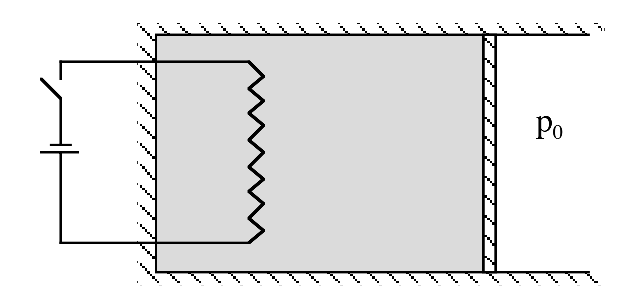
Notons que, du fait de l'expression de la différentielle totale de U(S, V, N), on obtient aussi :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

soit :

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \text{ ou encore : } C_V^{mol} = T\left(\frac{\partial S_{mol}}{\partial T}\right)_{V_{mol}}$$

Décrivons maintenant une expérience à p et N constants. On réalise par exemple l'expérience suivante :



[§] On écrit δQ plutôt que dQ pour noter que Q n'est pas une grandeur d'état.

On apporte une quantité d'énergie ΔE par une résistance électrique. Les parois autour du système sont adiabatiques mais le système échange du travail avec le milieu extérieur (V change). On cherche toujours la relation entre ΔE et ΔT. La réponse du système est toujours caractérisée par le rapport $\frac{\Delta E}{\Delta T}$. Pour cette expérience, on a ΔU = ΔE – p_0ΔV, où p_0 est la pression extérieure. Donc, ΔE = ΔU + p_0ΔV = ΔH (car la pression p_0 est la même au début et à la fin de la transformation), où l'on a défini une nouvelle fonction d'état, H, appelée enthalpie, comme H = U +pV. Nous reviendrons au chapitre III sur les propriétés de H.

Le rapport pertinent est ainsi $\Delta H/\Delta T$. Si la variation de température est infiniment petite, ce rapport tend vers $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}$. On l'appelle **capacité calorifique à pression constante** (sous entendu aussi à N constant). On voit que pour la calculer il faut partir de la fonction H(T, p, N).

On a ainsi :

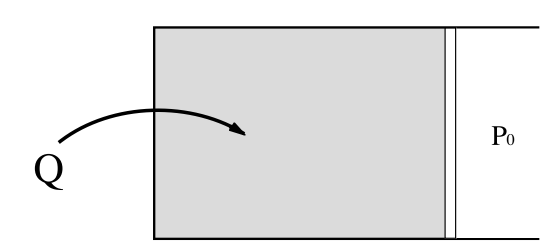
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,p} dN$$

soit :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,p} dN$$

Ainsi, C_p est extensive, et on définit aussi la capacité calorifique par atome c_p ou par mole C_p^{mol}. Lors d'une normalisation par gramme, on parle plutôt de **chaleur spécifique**. Ces trois dernières grandeurs sont intensives.

Une variante de l'expérience précédente est la suivante :



L'apport énergétique est cette fois réalisé par un transfert de chaleur ΔE = Q. On a toujours ΔE = ΔH et la quantité de chaleur reçue par le système dans cette transformation qui s'effectue à p et N constants est identifiable à ΔH. On écrit quelquefois :

$$Q_p = \Delta H,$$

et pour une transformation infinitésimale :

$$\delta Q_p = C_p dT$$

De manière équivalente, on peut dire que C_p mesure aussi le rapport entre la chaleur échangée à p et N constants et la variation de température.

On a de plus :

$$dH = dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp + \mu dN$$

En utilisant cette expression, on obtient aussi :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} dN,$$

soit :

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \quad \text{ou encore : } C_p^{mol} = T\left(\frac{\partial S_{mol}}{\partial T}\right)_p$$

On pose en général : $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_p^{mol}}{C_V^{mol}}$.

4) Quelques relations utiles :

Calculons la différence d'énergie interne entre deux températures, pour les mêmes valeurs de V et N. On a :

$$U(T,V,N) - U(T_0,V,N) = \int_{T_0}^{T} C_V dT$$

où C_V peut dépendre de T. Cette relation se simplifie si C_V peut être considérée comme indépendante de T. On obtient alors :

$$\boxed{U(T,V,N) - U(T_0,V,N) = C_V (T - T_0)}$$

La même procédure peut être appliquée à l'entropie. On a :

$$S(T,V,N) - S(T_0,V,N) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V}{T} dT$$

et si C_V peut être considérée comme indépendante de T :

$$\boxed{S(T,V,N) - S(T_0,V,N) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)}$$

De même : $H(T,p,N) - H(T_0,p,N) = \int_{T_0}^{T} C_p dT$

et : $$S(T,p,N) - S(T_0,p,N) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

et si C_P peut être considérée comme indépendante de T :

$$H(T,p,N) - H(T_0,p,N) = C_p(T - T_0)$$

et :

$$S(T,p,N) - S(T_0,p,N) = C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Ainsi, la connaissance des capacités calorifiques (qui sont des quantités mesurables) permet de calculer des différences de fonctions d'état et en particulier d'entropie. Toutefois, rien ne nous permet, à ce niveau du cours, de calculer l'entropie de manière absolue, ou de donner un sens physique à cette grandeur d'état. C'est un des buts du chapitre suivant.

QUELQUES RAPPELS SUR LES FONCTIONS A PLUSIEURS VARIABLES

Soit par exemple une fonction de deux variables f(x, y). La différentielle totale de f est la variation la plus générale de f, soit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

On introduit ici les deux dérivées partielles de f, à y constant et à x constant.

Si l'on écrit systématiquement toute l'expression de la différentielle totale, les variables sont aussi explicites et une notation supplémentaire est inutile. En thermodynamique, il est courant d'effectuer de nombreux changements de variables, tout en n'écrivant pas l'ensemble des différentielles. Il est alors d'usage d'écrire la différentielle précédente de la façon suivante:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

ce qui permet d'éviter toute erreur de calcul.

Prenons un exemple : $f(x, y) = xy^2$. On a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = y^2 \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2xy$$

Notons que l'on peut donner un nom à la fonction f(x, y) et par exemple la noter u. La relation précédente s'écrira : $u = xy^2$. Il est important de noter que cette égalité peut, en inversant, permettre de calculer par exemple x en fonction de u et de y. Ainsi : $x = u/y^2$. On retrouve ici une remarque déjà faite dans le chapitre 1 : toute variable peut jouer le rôle de fonction et inversement.

Montrons maintenant l'importance d'être précis dans les notations lors d'un changement de variables. Dans l'exemple précédent, posons par exemple : y = 2x+z. La fonction f exprimée avec les nouvelles variables est $f(x, z) = x(2x+z)^2$. On a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = (2x+z)^2 + 4x(2x+z) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = 2x(2x+z)$$

Si l'on revient aux anciennes variables x et y : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = y^2 + 4xy \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

d'où l'importance des indices. Ainsi :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right),$$

en se servant de la définition de df pour le jeu de variables x, z:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz$$

on en déduit par identification :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

On retrouve ainsi la relation $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = y^2 + 4xy$ dans l'exemple choisi.

***Exercice** : On suppose une relation z(x,y) entre trois variables x, y et z.*

Montrer que :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \qquad et \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

***Correction** :*

Dire que z est une fonction de (x, y) revient à dire que y est une fonction de (z, x) ou bien que x est une fonction de (y, z). On a donc d'une part :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

d'autre part :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

En injectant dy dans dz, on trouve :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right) = \left(\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

En identifiant les termes proportionnels à dz et ceux proportionnels à dx, on tire :

$$\boxed{\begin{array}{l} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \\ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \end{array}}$$

Chapitre II : A LA RECHERCHE DE L'ENTROPIE

I - Le système à l'échelle atomique :

Supposons que l'on soit capable de suivre individuellement les atomes en mouvement dans un gaz. Ceci nécessiterait deux performances techniques. Il faudrait d'une part avoir une résolution spatiale pour voir des objets dont la taille est de l'ordre de l'angström. D'autre part, le temps entre deux chocs atomiques dans un gaz étant de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} s, il faudrait disposer d'une très grande résolution temporelle (faire par exemple une photo en moins de 10^{-10} s !). Même si ce n'est pas réalisable, on peut toujours envisager de le faire par la pensée. On obtient alors une vision du système à l'échelle atomique. A un instant donné, chaque atome est alors caractérisé par une position (trois coordonnées) et une vitesse (trois coordonnées), soit globalement par 6 paramètres dépendant du temps (chaque atome bouge et sa vitesse change au cours du temps). Pour une mole d'atomes (N_A atomes), cela correspond à environ 3,6 10^{24} variables dépendant du temps. La donnée de toutes ces variables constitue la caractérisation de **l'état microscopique du système** à un instant donné. Cette complexité semble en contradiction avec la donnée nécessaire pour caractériser l'état d'équilibre macroscopique d'un corps pur, une simple fonction de trois variables d'état indépendantes du temps ! De plus, on a fait ci-dessus une description classique des atomes. On sait aujourd'hui qu'il faut faire appel à la mécanique quantique, ce qui complique encore la description de l'état microscopique.

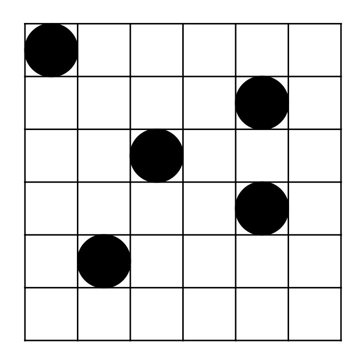
Même si la signification physique des grandeurs d'état prend naissance à l'échelle atomique, il existe donc un « filtre » qui fait que tout se simplifie considérablement lors du passage de l'échelle atomique à la description macroscopique. C'est R. Boltzmann, en 1875, qui donna le premier l'origine physique de ce filtre et donc la clé pour comprendre la thermodynamique et en particulier l'origine physique de l'entropie.

II - Du microscopique à l'état d'équilibre macroscopique :

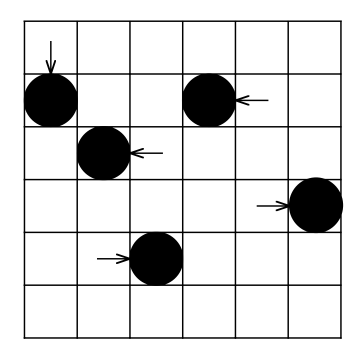
1) Un modèle simplifié de gaz :

Imaginons un modèle simplifié de gaz qui ne prend en compte que la position des atomes, sans se soucier de leurs vitesses. Ainsi, on partage le volume V du système en petits volumes élémentaires ou cases, v_0, qui contiennent au plus un atome. Chaque case est donc soit vide, soit occupée par un atome à un instant donné. On précisera l'état microscopique du système à un instant donné en spécifiant l'état (vide ou occupé) de chacune des N_0 cases ($V= N_0v_0$). Si le nombre d'atomes dans le système est N (forcément inférieur à N_0), le nombre de cases pleines est N, le nombre de cases vides est N_0-N. Par ailleurs, chaque atome dans le gaz parcourt une distance de quelques angströms en environ 10^{-10} s. Cet intervalle de temps est

donc aussi celui qu'il faut à un atome pour passer d'une case à l'une des cases voisines. En d'autres termes, le système change d'état microscopique toutes les 10^{-10} s environ :

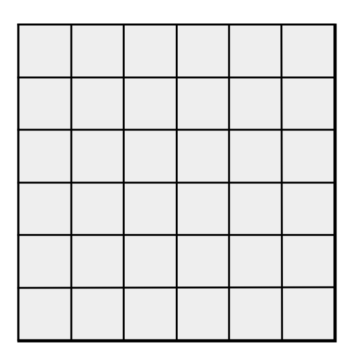


l'état microscopique à t



l'état microscopique à t+10^{-10} s

Imaginons que l'on fasse une mesure qui dure une milliseconde. Même pendant ce petit intervalle de temps, le système a le temps d'explorer un très grand nombre d'états microscopiques. Si, dans une animation, chaque atome est représenté par une boule noire, la moyenne sur ce grand nombre d'états microscopiques conduira à une image où toutes les cases apparaîtront identiques, et colorées en gris.



De plus, cette image sera la même à tout instant. Une fois la moyenne réalisée, l'image, représentative d'une description macroscopique du système, est bien indépendante du temps ! La coloration uniforme nous dit, qu'**en moyenne**, la répartition de la matière est uniforme dans tout le volume V. On découvre sur cet exemple, l'origine du filtre lors du passage entre le microscopique et l'état d'équilibre macroscopique. Cet argument est général et nous conduit au seul postulat nécessaire pour construire la thermodynamique dans cette présentation (une fois admis le postulat général de la conservation de l'énergie).

2) Postulat de la thermodynamique :

De manière générale, l'état d'équilibre macroscopique va résulter d'une moyenne sur un très grand nombre d'états microscopiques. Il faut bien sûr tenir compte de la préparation du système. Dans l'exemple précédent, on avait choisi le nombre d'atomes N et le volume V

du système. Les états microscopiques concernés étaient ceux correspondant aux mêmes valeurs de N et de V. Dans le cas général où la vitesse des atomes (et donc leur énergie cinétique) rentre en compte, il faudra également préciser la valeur de l'énergie interne. On obtient alors un nombre Ω d'états microscopiques possibles. Dans le cas général, Ω sera une fonction de U, V et N.

Le postulat repose alors sur la remarque suivante : lorsque le système explore les Ω états microscopiques, aucun d'eux n'est privilégié. En d'autres termes, la probabilité d'observer le système dans un de ces états à un instant donné est la même pour chaque état. Cette probabilité est donc égale à 1/Ω, de la même façon que la probabilité de tomber sur une face particulière en lançant un dé est de 1/6, puisqu'il y a 6 faces possibles. On peut énoncer le postulat de la façon suivante :

L'état d'équilibre macroscopique résulte d'une moyenne sur un grand nombre d'états microscopiques, de même énergie et correspondant à un volume V et à un nombre d'atomes N. Ces états microscopiques sont tous équiprobables.

A l'échelle macroscopique, le résultat d'une mesure (par exemple $V_{mol}(T,p)$) ne peut alors dépendre que de Ω, nombre d'états microscopiques concernés, indépendamment de l'ordre dans lequel ces états microscopiques sont explorés par le système au cours du temps. Ainsi, Ω(U, V, N) est la seule information pertinente à l'échelle macroscopique. Au cours de ce raisonnement, nous avons trouvé l'origine du filtre que nous avions évoqué. On obtient bien une fonction Ω des trois variables primitives, U, V, N indépendante du temps.

3) Lien avec l'entropie :

Présentée ainsi, la thermodynamique devient une conséquence de la mécanique quantique, qui comme nous le verrons, permet d'estimer le nombre d'états Ω. Reste maintenant à relier ce nombre à l'entropie. Pour ceci, nous allons à l'aide du modèle simplifié de gaz déjà présenté, mettre en évidence une propriété remarquable de Ω. Ce modèle simple permet en effet une estimation exacte de Ω.

Exercice 1 *: Dénombrement de Ω pour le modèle simplifié de gaz.*
Commencer par donner tous les états possibles d'un système à 4 cases (N_0=4) et 2 atomes (N=2). Dans le cas général, montrer que le nombre d'états microscopiques s'écrit :
$\Omega = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$. *En utilisant la formule de Stirling (*$\ln N! \approx N\ln N - N$ *valable pour N grand), à chacun des termes du rapport précédent, et en posant x=N/N_0, montrer que :*

$$\ln\Omega = -N_0(x\ln x + (1-x)\ln(1-x))$$

Rappelons que N_0 est proportionnel au volume V du système ($V = N_0 v_0$ où v_0 est le volume d'une case). On obtient *ln*Ω qui est une fonction de V et N (ici la variable U manque car l'énergie cinétique des atomes n'est pas prise en compte). De plus, comme x est une variable intensive et N_0 est extensive, *ln*Ω est donc une fonction extensive. Ce résultat est essentiel. Il montre que c'est *ln*Ω plutôt que Ω qu'il faut identifier à l'entropie qui est une grandeur d'état extensive. En fait, *ln*Ω est sans dimension. Historiquement, l'entropie a été pour la première fois introduite par Clausius vers 1865 par une approche complètement différente (voir chapitre VIII). L'entropie de Clausius n'est pas sans dimension, mais est homogène à une énergie divisée par une température (J/K). Pour respecter la définition historique, on introduira une constante, homogène à des J/K, notée k_B et appelée **constante de Boltzmann**. On pose finalement :

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

4) A propos de la constante de Boltzmann :

Pour trouver la valeur de k_B, nous allons à nouveau utiliser le modèle simplifié de gaz, en se plaçant plus particulièrement dans la limite diluée (quand N est très petit devant N_0, soit $x << 1$).

Exercice 2 *: Dénombrement de Ω dans le cas dilué (x <<1)*

Montrer que l'expression obtenue à l'exercice 1 devient dans le cas dilué (on rappelle que le volume s'écrit $V=N_0 v_0$ où v_0 est le volume d'une case) :

$$\ln \Omega \approx N \ln\left(\frac{V}{N v_0}\right)$$

Ceci implique, dans la limite diluée :

$$S(V,N) = k_B N \, ln\left(\frac{V}{N v_0}\right)$$

Même si la variable U est absente dans ce modèle simple, la dépendance en V permet de calculer la pression. Pour ceci, on va utiliser la deuxième équation d'état :

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$$

soit :

$$\frac{p}{T} = \frac{k_B N}{V}$$

ou encore :

$$pV = N k_B T$$

Depuis le milieu du XIXème siècle, cette équation d'état est connue pour un gaz dilué, elle est couramment appelée « équation d'état des gaz parfaits ». En fait, si on nomme V_{mol} le volume molaire, on constate que le produit pV_{mol} n'est fonction que de T dans la limite d'un gaz dilué; cette propriété avait été utilisée pour définir une échelle de température, **la température absolue**, qui s'identifie à la température thermodynamique. La relation reliant les différentes grandeurs est :

$$pV = nRT \text{ ou } pV_{mol} = RT$$

où $n = N/N_A$ est le nombre de moles et $R = 8{,}314$ J mol^{-1}K^{-1} est la constante des gaz parfaits. On peut identifier les deux relations, ce qui fait le lien entre l'approche moderne et la présentation historique, en posant :

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38\ 10^{-23}\ J.K^{-1}$$

***Exercice 3** : Equations d'état du gaz parfait monoatomique.*

La mécanique quantique permet de montrer que l'entropie d'un gaz parfait monoatomique s'écrit:

$$S(U,V,N) = k_B N\, ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} ln\left(\frac{U}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right) + \frac{5k_B N}{2}$$

(en ne considérant que l'énergie cinétique de chaque atome comme seule énergie mise en jeu et l'origine de l'énergie pour chaque atome prise à une vitesse nulle). En déduire les trois équations d'état de ce système. Si l'on connaît seulement la première équation d'état, peut-on calculer le potentiel chimique μ ?

On notera dans cette expression la présence de la constante de Planck h. Cette constante n'intervient qu'en mécanique quantique (elle vaut 6,62 10^{-34} J.s et $\hbar = h/2\pi$). Donc, même ce modèle simple de gaz dilué n'est cohérent que grâce à la mécanique quantique dont découle la thermodynamique. Un des problèmes de la thermodynamique est donc qu'elle a été inventée trop tôt (avant la mécanique quantique) pour prendre dès le départ sa forme définitive.

De plus, la première équation d'état implique : $U = \frac{3}{2} N k_B T$. Ce résultat est bien sûr obtenu après un choix de l'origine des énergies ; l'énergie de chaque atome s'écrivant : $\varepsilon_c = \frac{1}{2} m\vec{v}^2$. Dans ce modèle, U/N est donc encore la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un atome, soit :

$$\frac{1}{2}\left\langle m\vec{v}^2\right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

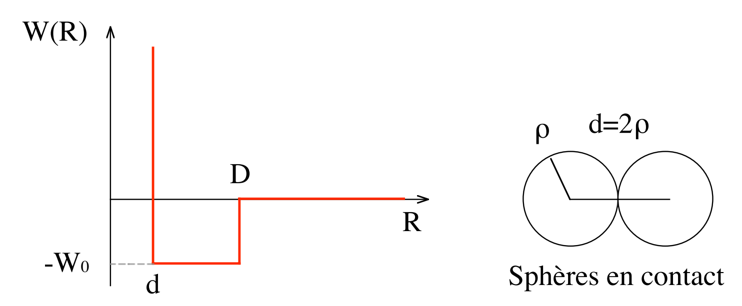
où le symbole < > signifie « moyenne sur les différents atomes du système ». *Cette expression donne un sens physique à la température thermodynamique T qui mesure l'agitation thermique moyenne de chacun des atomes.*

5) En résumé :

A ce stade du cours, il est intéressant de résumer la démarche à adopter pour étudier l'état d'équilibre d'un système macroscopique. Nous prendrons une fois de plus l'exemple d'un corps pur. La mécanique quantique nous fournit le nombre Ω d'états microscopiques intervenant dans la construction de l'état d'équilibre macroscopique. Cette quantité permet, grâce à la formule de Boltzmann, de calculer S(U,V,N) qui contient toute l'information sur l'état d'équilibre. Les dérivées partielles de cette fonction donnent alors les grandeurs d'état intensives T, p, μ (les équations d'état). Nous verrons au chapitre suivant comment utiliser cette information.

***Exercice 4**: un modèle simple d'atomes en interaction, le gaz de Van der Waals.*

On adopte un modèle simple pour l'énergie d'interaction entre deux atomes séparés d'une distance R :



A courte distance (R < d) le recouvrement des nuages électroniques impose une remontée supposée infiniment raide de W (une forte répulsion). Ceci revient à donner un volume fini $v_0=\pi d^3/6$ *à chaque atome.*

1) Si V est le volume du système et N le nombre d'atomes, montrer que chaque atome peut se déplacer dans un volume effectif $V' \approx V - Nv_0$. *Cette correction,* Nv_0, *s'appelle un covolume.*

2) A plus grande distance, on schématise l'interaction attractive (de Van der Waals) par une constante $-W_0$, *lorsque la distance entre deux atomes est inférieure à D (on suppose l'attraction négligeable au-delà). La contribution de la partie attractive de W s'écrit (si on somme sur les paires d'atomes i, j) :* $E_a = \sum_{i,j} W(R_{ij})$.

Le nombre d'atomes j se trouvant à une distance inférieure à D autour d'un atome i donné étant $\frac{4\pi N}{3V}(D^3 - d^3)$, *en déduire que* $E_a = -K\frac{N^2}{V}$, *où K est une constante positive.*

3) A cette approximation, tout se passe comme si l'on avait un gaz d'atomes sans interaction, à condition de remplacer V par V' et de décaler l'origine des énergies de E_a. *En déduire que l'entropie de ce gaz s'écrit :*

$$S(U,V,N) = k_B N \ln\left(\frac{V - Nv_0}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2}\ln\left(\frac{U}{N} + K\frac{N}{V}\right) + \frac{3k_B N}{2}\ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right) + \frac{5k_B N}{2}$$

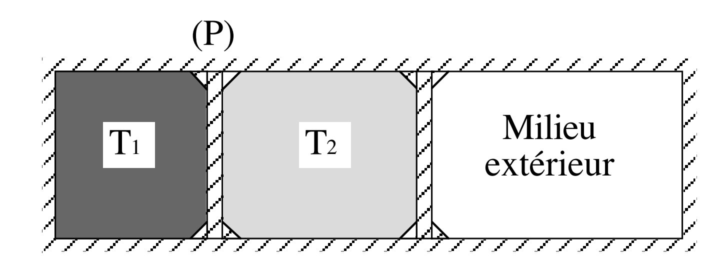
4) Donner les deux premières équations d'état de ce système.

III - Retrouvons l'état d'équilibre :

Jusqu'à présent, nous avons supposé connu l'état d'équilibre, par exemple en supposant avoir affaire à un gaz. Nous avons alors appris à décrire cet état d'équilibre à l'aide de grandeurs d'état. Cependant, il existe des situations où il est d'abord nécessaire de trouver la nature de l'état d'équilibre. Par exemple, si l'on s'intéresse à un corps pur pouvant exister sous plusieurs phases (par exemple gaz, liquide ou solide), il faut savoir dans quelle phase se trouve le système (en trouver la nature) avant de chercher à le modéliser (le décrire). Nous allons voir maintenant que la thermodynamique ne se contente pas de décrire l'état d'équilibre, elle permet aussi de le trouver !

1) Description d'une expérience :

Nous reprenons ici l'expérience déjà décrite au paragraphe III du chapitre I. Le dispositif expérimental était constitué de deux compartiments. Toutefois, nous considérons maintenant que le système étudié est constitué de **l'ensemble** de ces deux compartiments. Si l'on inclut le milieu extérieur dans une représentation schématique de l'expérience, il faut donc envisager trois compartiments, celui de droite symbolisant le milieu extérieur, les deux autres constituant le système. Ainsi, dans l'état d'équilibre initial, on a :



Dans toute la suite du raisonnement, nous supposerons que le système reste isolé du milieu extérieur. Ce dernier ne joue donc ici aucun rôle et les schémas du chapitre I, supposés représenter maintenant le seul système, seront suffisants pour discuter cette expérience. Nous ne les reproduirons donc pas ici.

On s'intéresse alors aux états d'équilibre de ce nouveau système, obtenus à chacune des étapes du raisonnement effectué au chapitre I. Quatre situations doivent être distinguées :

(a) au départ de l'expérience, la paroi (P) est isolante et les deux parties du système sont complètement isolées l'une de l'autre.

(b) après l'étape 1, la paroi (P) permet les échanges de chaleur et les températures sont les mêmes dans les deux compartiments même si les pressions sont *a priori* différentes.

(c) après l'étape 2, la paroi (P) est de plus mobile et T et p sont maintenant égales dans les deux compartiments mais les gaz restent non mélangés.

(d) après l'étape 3, la paroi (P), trouée permet tous les échanges. Les température, pression et potentiel chimique de chaque espèce sont les mêmes à gauche et à droite.

Rappelons que le système considéré est l'ensemble des deux compartiments. Par construction, celui-ci est isolé du reste de l'univers. Donc le système n'échange rien avec son environnement au cours de l'expérience et les valeurs de U, V et N sont les mêmes dans chacune des situations (a), (b), (c), (d). De plus, pour chacune d'elles, les propriétés du système sont indépendantes du temps. Donc, les situations (a), (b), (c), (d) correspondent à quatre états d'équilibre du système (suivant la définition adoptée au chapitre I). Toutefois, la situation (4) a un statut particulier : si on enlève la paroi (P), il ne se passe rien. Par contre, dans les trois autres cas, la suppression de la paroi (P) provoque une transformation qui amène le système dans l'état (d). Il faut donc distinguer les états d'équilibre (a), (b) et (c) de l'état d'équilibre (d).

2) Etats d'équilibre contraints et naturel :

On dira que pour (a), (b) ou (c), la paroi (P) joue le rôle de **contrainte interne**. Les états d'équilibre correspondants seront donc appelés **états d'équilibre contraints**. En (d), la contrainte interne a été supprimée et l'on a atteint le véritable état d'équilibre du système, que nous appellerons **l'état d'équilibre naturel**. Auparavant, lorsque l'on parlait d'état d'équilibre thermodynamique d'un système, c'était implicitement de l'état d'équilibre naturel dont il était question.

Le fait nouveau est que la thermodynamique s'intéresse non seulement à l'état d'équilibre naturel mais aussi aux états d'équilibre contraints d'un système macroscopique.

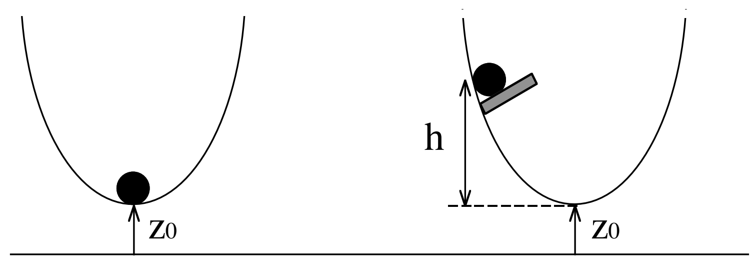
Pour chercher l'état d'équilibre naturel d'un système, on peut imaginer que l'on prépare un grand nombre (voire une infinité) d'états d'équilibre contraints et, qu'à chaque fois, on enlève la contrainte interne pour voir si ceci provoque une transformation du système. On aura trouvé la bonne solution s'il ne se passe rien. Prenons l'exemple d'un mélange obtenu lors d'une réaction chimique. Un état d'équilibre contraint sera préparé en imposant une composition arbitraire des réactifs et des produits de réaction et en supposant que l'on empêche la réaction chimique de se produire (cette condition est l'équivalent de la paroi interne dans l'exemple précédent). A un instant donné, on permet à la réaction de se produire (par exemple en introduisant un catalyseur). Le seul cas où il ne se passe rien est celui où l'on avait trouvé au départ la composition à l'équilibre.

Notre but va être de prévoir cette composition particulière par le calcul. Plus généralement, nous allons montrer que l'entropie permet de trouver l'état d'équilibre naturel. Ce faisant, nous allons démontrer que celle-ci atteint une valeur extrémale à l'état d'équilibre naturel, d'où le nom de **théorème d'extremum** donné à ce résultat.

IV - Théorème d'extremum :

1) Un exemple en mécanique :

Le raisonnement que nous allons développer n'est pas spécifique à la thermodynamique. La même démarche existe par exemple en mécanique, lorsque l'on considère l'énergie potentielle. On réalise une expérience simple en plaçant une bille dans une cuvette. L'état d'équilibre naturel est atteint lorsque la bille est au fond de la cuvette (schéma a). Pour obtenir un état d'équilibre contraint, il faut placer la bille immobile dans une position différente, par exemple à l'aide d'une cale qui joue ici le rôle de contrainte interne (schéma b).



(a) état d'équilibre naturel (b) état d'équilibre contraint

Pour faire la différence entre (a) et (b), il suffit de considérer l'énergie potentielle de la bille, $W_p = mgz$, où z est l'altitude de la bille par rapport au sol. W_p est naturellement la plus faible dans le cas (a).

Précisons alors les variables mises en jeu. L'état d'équilibre naturel est caractérisé par une seule variable, z_0, qui donne l'altitude du fond de la cuvette. Cette variable est l'analogue du triplet (U, V, N) du corps pur (ici un seul équilibre, l'équilibre mécanique est concerné) :

$$W_p^{nat}(z_0) = mgz_0$$

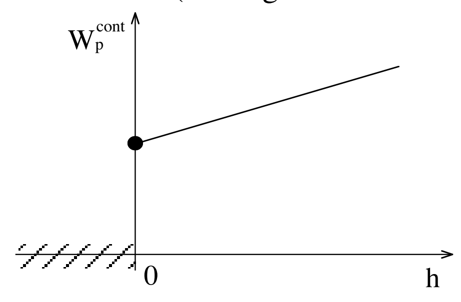
Un état d'équilibre contraint est quant à lui caractérisé par deux variables, z_0 et h, cette dernière donnant la position de la cale par rapport au fond de la cuvette. h est une variable supplémentaire, dite **variable interne**, qui précise les caractéristiques de la contrainte interne imposée au système. On a : $W_p^{cont}(z_0,h) = mg(z_0 + h)$

On sait en mécanique que l'état d'équilibre naturel est obtenu quand l'énergie potentielle est minimale. En pratique, cela veut dire que l'on cherche le minimum de $W_p^{cont}(z_0,h)$ **en faisant varier la variable interne, h, et en laissant z_0 constant**. Puisque h est positif ou nul, la solution est h = 0. On retrouve donc l'état d'équilibre naturel par minimisation de l'énergie potentielle, à condition de respecter scrupuleusement la règle du jeu énoncée ci-dessus (z_0 est constant). Le fait que l'on cherche un minimum plutôt qu'un maximum vient de la définition de l'énergie potentielle. En changeant le signe de W_p, on transformerait le minimum en maximum. Ce qui est important, c'est que l'état d'équilibre naturel corresponde à un extremum de l'énergie potentielle.

On peut de plus faire deux remarques :

• si l'on enlève la cale en changeant en même temps la position de la cuvette (en changeant z_0), on ne peut rien dire du signe de la variation de l'énergie potentielle. Il est essentiel de respecter la règle du jeu.

• le minimum de $W_p^{cont}(z_0,h)$ ne correspond pas à l'annulation mathématique de la dérivée partielle de cette fonction par rapport à h, car la solution, h = 0, correspond à la limite physique de l'intervalle de définition de h (voir figure ci-dessous).

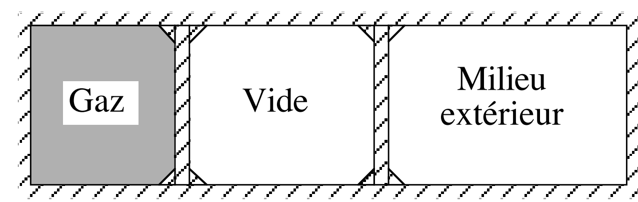


On verra des cas de figures du même type en thermodynamique.

2) Cas de la thermodynamique :

Dans le cas précédent, on peut démontrer que l'énergie potentielle est extrémale à l'équilibre en partant de la théorie de la gravitation universelle. Avec l'approche que nous avons adoptée, nous allons de même pouvoir démontrer un théorème d'extremum appliqué à l'entropie.

Prenons l'exemple connu sous le nom de détente de Joule Gay-Lussac. Le schéma de l'expérience est le suivant :



Le système, isolé du milieu extérieur, est constitué de l'ensemble des deux compartiments. Celui de gauche contient un gaz, celui de droite est vide. La paroi interne constitue la contrainte interne qui maintient le gaz dans le compartiment de gauche.

***Exercice 5** : On décrit la même expérience en utilisant le modèle simplifié de gaz, avec par exemple 9 cases et 2 atomes.*

1) *Dans un premier temps, la paroi interne limite le volume accessible aux deux atomes à 4 cases. Donner dans ce cas le nombre, Ω_{cont}, d'états microscopiques.*
2) *Dans un deuxième temps, on supprime la contrainte interne et les 9 cases sont accessibles. Que devient le nombre Ω_{nat}, d'états microscopiques ? Conclusion ?*

D'une manière générale, le cas non contraint possède tous les états microscopiques présents dans le cas contraint, plus d'autres. Donc Ω augmente quand on supprime une contrainte. Il est bien sûr important de comparer les deux situations pour les mêmes valeurs de N et N_0, soit dans le cas général, pour les mêmes valeurs de U, V, N. On conclue donc :

$$\Omega_{nat} > \Omega_{cont} \text{, à U, V, N constants}$$

soit encore, la fonction logarithme étant monotone croissante :

$$S_{nat} > S_{cont} \text{, à U, V, N constants}$$

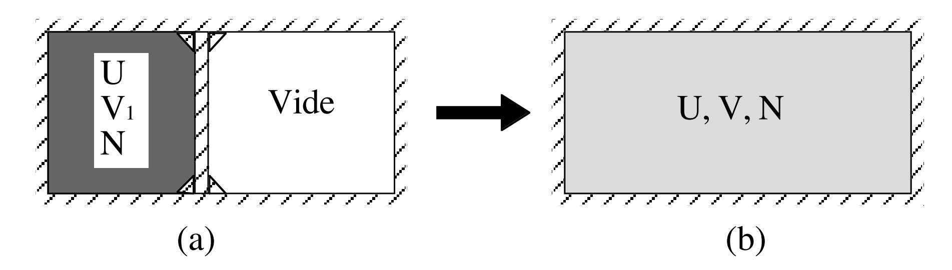
On vient de démontrer :

Pour les mêmes valeurs de U, V et N, l'entropie augmente quand on supprime des contraintes internes.
Ainsi, l'entropie est maximale pour l'état d'équilibre naturel.[*]

On dit parfois : *L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre.*

« Isolé » signifie que l'on compare les situations contraintes et non contraintes pour les mêmes valeurs de U, V et N (c'est la règle du jeu pour appliquer ce théorème d'extremum). L'équilibre signifie ici équilibre naturel.

***Exercice 6** : On considère une détente de Joule Gay-Lussac, pour laquelle le système, isolé du milieu extérieur, est le suivant (le milieu extérieur n'est pas représenté) :*



En (a), un gaz parfait monoatomique est contraint à rester dans la moitié gauche de volume V_1. Dans la partie droite règne un vide parfait. Lorsque l'on supprime la contrainte interne, le gaz occupe de manière uniforme tout le volume V (situation (b)). L'énergie et le nombre d'atomes n'ont pas changé (la boîte de volume V est isolée du milieu extérieur).

1) Calculer la variation d'entropie ΔS entre les états (a) et (b). En déduire que (b) est l'état d'équilibre naturel du système.

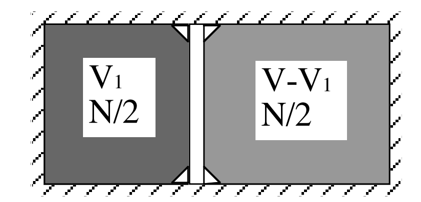
2) De manière plus générale, un gaz est un système qui occupe en toutes circonstances tout le volume du récipient dans lequel on le place. Montrer que, pour tout modèle physiquement acceptable de gaz, la fonction S(U, V, N) est une fonction monotone croissante de V, à U et N constants. Vérifier que le gaz parfait monoatomique est de ce type.

---

[*] Dans le cas où l'on enlève partiellement les contraintes internes, l'entropie augmente sans atteindre le maximum possible.

3) Un exemple d'utilisation du théorème d'extremum :

Il est important de réaliser ce que signifie chercher l'extremum de l'entropie pour trouver l'état d'équilibre naturel. Prenons un exemple, voisin de la détente de Joule Gay-Lussac. On considère un système constitué de deux compartiments, chacun d'eux contenant N/2 atomes de gaz (N est donc le nombre total d'atomes dans le système). On suppose que la température est la même dans les deux compartiments, mais l'équilibre mécanique n'est *a priori* pas réalisé car la paroi centrale, fixée, sépare arbitrairement le volume V du système en V_1 et $V-V_1$. La paroi centrale joue donc le rôle de contrainte interne. Le volume V_1, choisi arbitrairement, est la variable interne associée. On obtient donc une infinité d'états d'équilibre contraints possibles, en donnant à V_1 toutes les valeurs possibles comprises entre 0 et V. Parmi eux, se trouve l'état d'équilibre naturel (avec un peu d'intuition, on peut imaginer que celui-ci correspond à $V_1 = V/2$, c'est ce que l'on veut retrouver en appliquant le théorème d'extremum).



Utilisons pour ceci le modèle simplifié de gaz (une démonstration avec n'importe quel modèle de gaz parfait donnerait le même résultat, puisque seule la dépendance de l'entropie en fonction du volume est importante, et elle est la même pour tous ces modèles). Rappelons que pour le modèle considéré :

$$S(V,N) = k_B N \, ln\left(\frac{V}{Nv_0}\right)$$

L'entropie d'un état d'équilibre contraint s'obtient en sommant les entropies de chacun des compartiments (l'entropie étant extensive) :

$$S_{cont}(V,N,V_1) = k_B \frac{N}{2} ln\left(\frac{2V_1}{Nv_0}\right) + k_B \frac{N}{2} ln\left(\frac{2(V-V_1)}{Nv_0}\right)$$

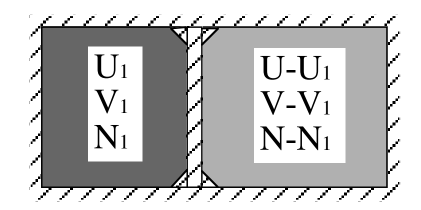
On note la présence, en plus des variables V et N fixées une fois pour toute lorsque l'on applique le théorème, l'existence de la variable interne V_1. C'est en faisant varier V_1, à V et N fixés que l'on cherche l'extremum de S_{cont}. Dans cet exemple, l'extremum correspond nécessairement à une valeur de V_1 strictement comprise entre 0 et V (la fonction S_{cont} tend vers $-\infty$ pour ces deux valeurs extrêmes).

On peut donc écrire sans risque :

$$\left(\frac{\partial S_{cont}}{\partial V_1}\right)_{V,N} = 0$$

***Exercice 7**: Terminer la démonstration en cherchant la valeur de V_1 à l'équilibre naturel. Montrer que celui-ci correspond bien à l'équilibre mécanique entre les deux compartiments.*

Dans l'exemple précédent, une seule variable interne décrivait l'état d'équilibre contraint. On peut cependant imaginer des cas plus complexes. Ainsi, l'exemple précédent pourrait être généralisé en imaginant une répartition arbitraire de l'énergie interne, du volume et du nombre d'atomes entre les deux compartiments composant le système :



Ceci implique l'existence de trois variables internes U_1, V_1 et N_1, en plus des variables U, V, et N qui doivent rester constantes (car le système est isolé) si l'on veut appliquer le théorème d'extremum (il faut bien sûr considérer un modèle de gaz qui prenne en compte l'énergie interne). S_{cont} est alors fonction de 6 variables, dont trois variables internes U_1, V_1 et N_1. L'annulation des trois dérivées partielles par rapport à ces variables internes conduit à trois relations donnant les valeurs de U_1, V_1 et N_1 à l'équilibre naturel. Ces relations traduisent l'égalité des paramètres T, p et μ, c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique des deux compartiments.

***Exercice 8** : On reprend les résultats obtenus pour le modèle avec interaction (exercice 4).*

1) Montrer que l'entropie s'écrit sous la forme :

$$S(U,V,N) = Nk_B\left(\ln(x-1) + \frac{3}{2}\ln\left(1+\frac{a}{x}\right)\right) + f(U,N)$$

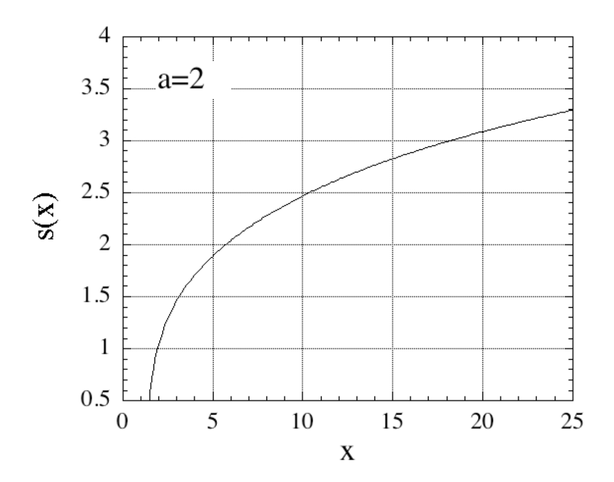
où f est une fonction de U et N seulement, $a = KN/Uv_0$ et $x = V/Nv_0$ (x varie entre 1 et l'infini).

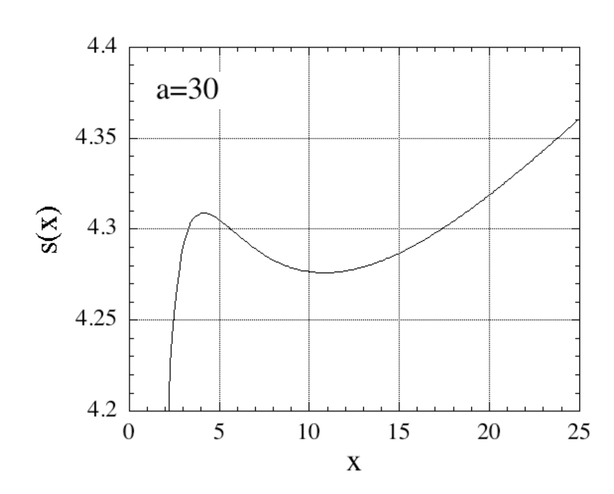
***Suite de l'exercice 8** :*

2) Pour comprendre la variation de l'entropie en fonction de V, à U et N fixés, il suffit donc d'étudier la fonction :

$$s(x) = \frac{S}{Nk_B} = ln(x-1) + \frac{3}{2}ln\left(1+\frac{a}{x}\right)$$

Les courbes ci-dessous donnent la variation de s(x) en fonction de x pour deux valeurs du paramètre a.





La première est représentative du cas a petit, la deuxième de a grand. Comme dans l'exercice 6, on construit un état d'équilibre contraint en plaçant une paroi à l'intérieur du système. Celui-ci, de volume V, est contraint à n'occuper que le volume V_1. On pose $x_1 = V_1/Nv_0$ et $x = V/Nv_0$. On cherche l'état d équilibre naturel, c'est-à-dire la valeur de V_1 après avoir supprimé la contrainte interne.

2a) En déduire que cette valeur est égale à V pour a petit, c'est-à-dire que le modèle développé est alors toujours un modèle de gaz.

2b) Pour a grand, montrer que le résultat dépend de la valeur de V choisie. En particulier, montrer que l'on peut trouver un volume optimum du système inférieur à V, ce qui suggère que le modèle décrit alors un liquide plutôt qu'un gaz.

Chapitre III : DE NOUVELLES FONCTIONS D'ETAT

Dans les deux chapitres précédents, nous avons introduit les bases de la thermodynamique, suffisantes pour traiter n'importe quelle application. A ce niveau, tout raisonnement a comme origine la fonction S(U, V, N), ou, après inversion, la fonction U(S, V, N). Dans ce dernier cas, les variables sont donc S, V et N. La première au moins n'est pas facile à relier à l'expérience : il n'y a pas « d'entropimètre » qui permette de mesurer l'entropie. Il serait donc agréable de travailler avec un jeu de variables plus proches de l'expérience, comme T, V, N ou même T, p, N. Le but de ce chapitre est de se donner les outils pour le faire.

I - Quelques définitions :

1) Variables naturelles d'une fonction :

A ce stade du cours, nous connaissons l'ensemble des variables présentes dans le tableau du chapitre I. La première réaction est alors probablement d'effectuer un simple changement de variables, c'est-à-dire de calculer U(T, V, N) à partir de U(S, V, N) et de T(S, V, N). Toutefois, les deux expressions ne sont pas équivalentes : U(S, V, N) contient **toute** l'information sur l'état d'équilibre naturel. Ce n'est plus le cas de U(T, V, N). Ainsi, pour un gaz parfait monoatomique, $U(T,V,N) = \frac{3}{2}Nk_BT$ (ici indépendant de V) ne contient pas toute l'information sur l'état d'équilibre et ne permet pas, par exemple, de retrouver la deuxième équation d'état $pV = Nk_BT$. D'une manière générale, les trois équations d'état sont nécessaires pour avoir toute l'information sur un corps pur.

Les variables S, V et N jouent donc un rôle particulier pour la fonction d'état U. C'est seulement lorsque U est exprimée à l'aide de ces variables que cette fonction contient **à elle seule** toute l'information sur l'état d'équilibre d'un corps pur. On dit que S, V, et N sont les **variables naturelles** de U.

De même, S(U, V, N) contenant toute l'information sur l'état d'équilibre, U, V et N sont les variables naturelles de S.

Donc, la question posée au début de ce chapitre est la suivante : existe-t'il des fonctions d'état dont les variables naturelles soient respectivement T, V et N ou T, p et N ? Si c'est le cas (et c'est effectivement le cas), ces nouvelles fonctions d'état seront plus simples à utiliser, car elles mettent en jeu des variables plus proches de l'expérience.

2) L'énergie libre F :

A titre d'exemple, montrons comment on construit une nouvelle fonction d'état dont les variables naturelles sont T, V et N. Mathématiquement cela revient à introduire une

transformation mathématique, appelée **transformation de Legendre** (du nom de son inventeur) qui va faire correspondre à la fonction U(S, V, N) la fonction F(T, V, N). Nous donnerons simplement ici le résultat en vérifiant *a posteriori* que l'on retrouve l'ensemble des grandeurs d'état attachées à l'état d'équilibre. On notera que dans la liste de variables de U, (S, V, N), il s'agit d'éliminer S au profit de sa variable conjuguée (par rapport à U) T.

Une transformation de Legendre permet d'éliminer une variable au profit de sa variable conjuguée et de définir de nouvelles fonctions d'état extensives.

La "recette" est la suivante (en prenant l'exemple de F) : F = U - TS. C'est à dire que l'on retire à la fonction de départ (U) le produit des deux variables conjuguées (TS) pour obtenir F qui est donc une grandeur extensive.

Ceci signifie que $F(T,V,N) = U(T,V,N) - TS(T,V,N)$ contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel (même si chacun des deux termes du second membre ne la contient pas). Vérifions en effet que l'on retrouve toutes les grandeurs d'état introduites au chapitre I. On connaît au départ T, V, N et F. Pour en savoir plus, on cherche la signification physique des trois dérivées partielles de la fonction F :

$$dF = dU - TdS - SdT = \left(+TdS - pdV + \mu dN\right) - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

soit :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

ce qui permet de calculer S, p et μ et bien sûr U = F + TS. Les trois dérivées partielles de F complètent donc l'information et donnent une nouvelle présentation aux équations d'état. Ainsi, T, V et N sont les variables naturelles de F. Ce sont des grandeurs facilement quantifiables expérimentalement.

3) Autres exemples :

On peut généraliser cette démarche pour construire, par exemple, une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie libre G, dont les variables naturelles sont T, p et N. On éliminera V au profit de sa variable conjuguée **-**p, soit (attention au signe moins) :

$$G = F - (-pV) = F + pV$$

et

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

soit :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

et G(T, p, N) contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel : T, p et N sont les variables naturelles de G (fonction extensive).

Exercice 1 *: Construire une nouvelle fonction d'état dont les variables naturelles sont T, V et μ. Donner la signification physique des trois dérivées partielles de cette fonction.*

Exercice 2 *: Quelles sont les variables naturelles de la fonction enthalpie H= U + pV ? Donner la signification physique des trois dérivées partielles de cette fonction exprimée à l'aide de ses variables naturelles. Etablir la relation entre G et H.*

A chaque fois, on construit une nouvelle fonction d'état extensive dont les variables naturelles forment un jeu de variables indépendantes pour décrire l'état d'équilibre. Ainsi, (T, V, N) ou (T, p, N) forment un jeu de variables indépendantes. Par contre, il n'existe pas de fonction d'état dont les variables naturelles soient (p, V, N), car pour faire apparaître p, il faut faire disparaître V ! -p et V sont des variables conjuguées **qui ne sont pas indépendantes** (dans une expérience, on ne contrôle pas à la fois p et V).

Exercice 3 *: Relation de Gibbs-Helmholtz*

Montrer que :

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$$

et :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} - G\right]$$

En déduire que :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{H}{T^2}$$

C'est la relation de Gibbs-Helmholtz que l'on écrit aussi :

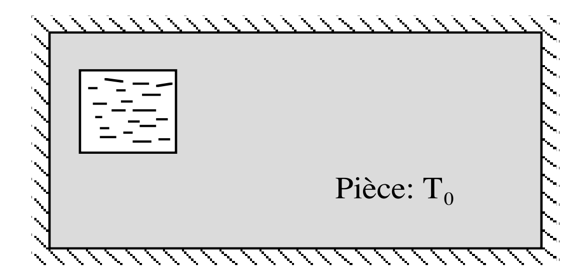
$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{RT}\right)_{p,N} = -\frac{H}{RT^2}$$

II - Le théorème d'extremum se transpose :

Rappelons que l'un des objets de la thermodynamique est de trouver l'état d'équilibre naturel en utilisant le théorème d'extremum. Jusqu'à présent, on sait utiliser ce théorème avec l'entropie S, en comparant les situations contrainte et non contrainte pour les mêmes valeurs de U, V, N (pour un système isolé). On notera que U, V et N, variables fixées par la règle du jeu, sont précisément les variables naturelles de S. Il n'est donc pas surprenant que le théorème d'extremum se transpose à de nouvelles fonctions d'état, **si l'on change la règle du jeu**. Précisons qu'un changement de règle du jeu revient à fixer de nouvelles variables (par exemple (T, p, N)) plus appropriées au problème étudié. Ainsi, on cherche souvent la composition d'un mélange réactif en ayant effectué la réaction chimique à température et pression constante. Il est alors naturel d'adopter comme règle du jeu T, p et N fixés, ce qui interdit de travailler avec l'entropie !

1) Un premier exemple :

Un récipient contenant un fluide (le système étudié) est placé dans une pièce dont la température est T_0. L'ensemble système plus pièce constitue un système total isolé. Au départ, le fluide à la température T est entouré d'une paroi isolante. A un instant donné, on remplace cette paroi par une autre qui permet des échanges de chaleur. Dans toute l'expérience, le volume V et le nombre N d'atomes du fluide sont constants. L'état d'équilibre final correspond à l'équilibre thermique entre le système et la pièce, elle-même très grande, ce qui permet, en première approximation, de supposer que la température finale est T_0 :



Appliquons le théorème d'extremum au système total isolé. Pour celui-ci, la paroi qui entoure le système (le fluide) est effectivement une contrainte interne. L'entropie étant extensive, on écrira, en utilisant le principe d'extremum :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_E > 0$$

où ΔX est la variation d'une grandeur d'état pendant la transformation ($\Delta X = X_{fin} - X_{ini}$). La variation d'entropie correspondant au système est notée sans indice, celle pour la pièce avec l'indice E (cette convention sera conservée dans le suite de la démonstration).

De plus, la pièce étant de très grande dimension, on suppose que ses paramètres de champ (T_0, p_0, μ_0) ne changent pas au cours de l'expérience. Ainsi, la relation différentielle (concernant la pièce) :

$$dS_E = \frac{1}{T_0} dU_E + \frac{p_0}{T_0} dV_E - \frac{\mu_0}{T_0} dN_E$$

s'intègre pour une variation finie des grandeurs U_E, V_E, N_E :

$$\Delta S_E = \frac{1}{T_0} \Delta U_E + \frac{p_0}{T_0} \Delta V_E - \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N_E$$

Revenons au cas étudié. Il n'y a pas d'échange de volume ou d'atomes entre le système et la pièce pendant la transformation, donc $\Delta V_E = 0$ et $\Delta N_E = 0$. De plus, le système total étant isolé :

$$\Delta U + \Delta U_E = 0$$

où ΔU est la variation d'énergie interne du système au cours de la transformation qui l'amène de l'état initial à l'état final. Donc, dans le cas étudié :

$$\Delta S_E = \frac{1}{T_0} \Delta U_E = -\frac{1}{T_0} \Delta U$$

et, comme $\Delta S + \Delta S_E > 0$, le théorème d'extremum se traduit par :

$$\Delta S - \frac{1}{T_0} \Delta U > 0$$

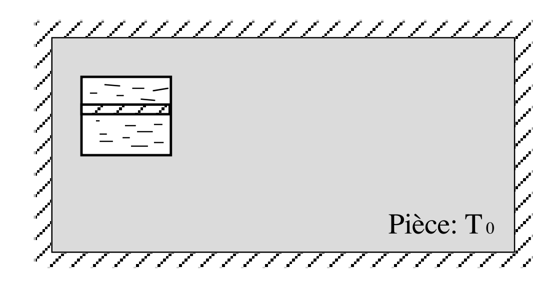
ou encore : $$\Delta U - T_0 \Delta S = \Delta (U - T_0 S) < 0$$

Dans cette expérience, le théorème d'extremum s'applique à une nouvelle fonction, notée F_{ext} dont la définition est $F_{ext} = U - T_0 S$. On notera que cette fonction est construite avec des grandeurs d'état extensives (U et S) du système et avec une grandeur intensive (T_0) du milieu extérieur. La présence de la température T_0 dans l'expression de F_{ext} lui confère un caractère particulier. On ne peut donc la considérer à proprement parler comme une grandeur d'état du système.

2) Compliquons l'expérience :

On refait maintenant la même expérience en ajoutant en plus, au départ, une contrainte interne dans le système (par exemple une paroi qui séparera le système en deux parties).

Le nouvel état initial est le suivant :



On provoque la transformation en enlevant la contrainte interne au système et en modifiant **simultanément** (comme dans l'exemple précédent) la paroi qui sépare le système de la pièce. On permet ainsi des échanges de chaleur. L'état final est donc le même qu'auparavant et toute la démonstration précédente est encore valable. Le théorème d'extremum se traduit toujours par l'inégalité $\Delta F_{ext} < 0$.

Envisageons enfin le cas particulier où, dans l'expérience ci-dessus, la température initiale du système est déjà $T_i = T_0$. C'est bien sûr aussi, la température finale et, dans ce cas, F_{ext} s'identifie à F pour les états d'équilibre initial et final. L'inégalité $\Delta F_{ext} < 0$ s'écrit encore :

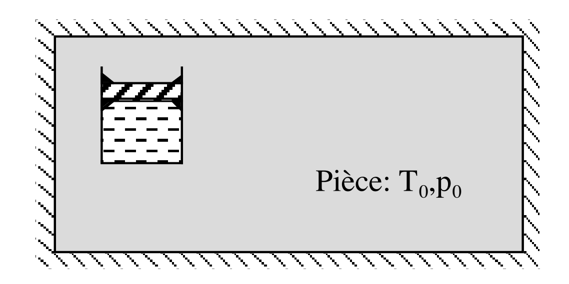
$$\Delta F < 0$$

Ici, le théorème d'extremum s'applique à l'énergie libre du système. On notera que, pour celui-ci, T, V, N sont les mêmes au début et à la fin de l'expérience, c'est-à-dire pour les états d'équilibre contraint et naturel. C'est la règle du jeu imposée au système et nous venons de démontrer que le théorème d'extremum s'applique alors à l'énergie libre F. La seule différence est que l'état d'équilibre naturel correspond ici à un **minimum** de l'énergie libre.

Pour les mêmes valeurs de T, V et N, l'énergie libre
diminue quand on supprime des contraintes internes.
L'énergie libre est alors minimale à l'état d'équilibre naturel.

3) Un autre exemple :

On peut refaire la démarche précédente avec l'expérience suivante :



Cette fois, l'énergie et le volume du système changent durant la transformation, le raisonnement reste cependant le même.

***Exercice 4** :*

1) Montrer que le théorème d'extremum se traduit maintenant par l'inégalité :

$$\Delta S - \frac{1}{T_0}\Delta U - \frac{p_0}{T_0}\Delta V > 0$$

2) En déduire que le théorème d'extremum s'applique ici à une fonction G_{ext} que l'on définira.

3) Si l'on part avec une contrainte interne dans le système et avec $T = T_0$ et $p = p_0$, montrer que le théorème d'extremum s'applique à l'enthalpie libre. En déduire que l'enthalpie libre est minimale à l'équilibre naturel si la règle du jeu est : (T, p, N) fixés.

De manière générale, on retiendra que si l'on fixe les variables naturelles d'une fonction pour comparer les différents états d'équilibre contraints, le théorème d'extremum s'applique à cette fonction. Ainsi, le théorème d'extremum s'applique à F, à T, V et N fixés et à G, à T, p, N fixés. Pour ces deux fonctions, l'extremum correspond à un minimum. Rappelons une nouvelle fois que la minimisation se fait en faisant varier une ou plusieurs variables internes. Par exemple, si l'on travaille à T, p et N constants, on construit $G_{cont}(T,p,N,X)$, où X symbolise la ou les variables internes et on cherche le minimum de cette fonction en faisant varier X, à T, p et N constants.

III - Quelques relations utiles :

1) Relation de Gibbs-Duhem :

Considérons la fonction G(T, p, N) et factorisons la variable N pour introduire $g_N = G/N$, enthalpie libre par atome. La fonction G étant extensive, g_N est intensive et ne peut donc dépendre que de variables intensives, soit ici T et p (sans pouvoir dépendre de N). On a donc :

$$G(T,p,N) = N g_N(T,p)$$

En d'autres termes, G est une fonction linéaire de N. Dans ce cas, on a :

$$g_N = \frac{G}{N} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

Mais cette dérivée partielle est égale à μ (voir expression de la différentielle de G). Donc, en définitive :

$$G(T,p,N) = N\mu(T,p)$$

Cette relation est appelée relation de « Gibbs-Duhem ». Notons qu'historiquement, de nombreux raisonnements faisaient appel à des relations différentielles. Ainsi, si l'on prend la

différentielle de chacun des membres de la relation ci-dessus, on tire (en utilisant l'expression de dG) :

$$dG = Nd\mu + \mu dN = -SdT + Vdp + \mu dN$$

soit :

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$

qui est aussi parfois appelée relation de « Gibbs-Duhem », même s'il s'agit d'un « sous-produit » de l'égalité initiale. Cette dernière égalité est cependant utile car elle implique :

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp = -s_N dT + v_N dp$$

soit :

$$s_N = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p \qquad v_N = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

Ainsi, le potentiel chimique, exprimé en fonction de ses variables naturelles T et p contient toute l'information sur l'état d'équilibre d'un corps pur (si la quantité de matière ou N est connu). Les expressions ci-dessus donnent la signification physique des deux dérivées partielles de cette fonction.

2) Potentiel chimique molaire :

Dans certaines applications, comme l'étude des réactions chimiques, une normalisation par mole (plutôt que par atome) est préférable. Soit $n = N/N_A$ le nombre de moles du corps pur, on transpose alors toutes les relations déjà écrites :

$$G(T,p,n) = n\mu_{mol}(T,p) \text{ où } \mu_{mol}(T,p) = N_A\mu(T,p)$$

G(T, p, n) contient toute l'information sur l'état d'équilibre du corps pur (rappelons que n est une variable extensive).

De plus :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{mol}dn$$

et :

$$d\mu_{mol} = -\frac{S}{n}dT + \frac{V}{n}dp = -S_{mol}dT + V_{mol}dp$$

soit :

$$S_{mol} = -\left(\frac{\partial\mu_{mol}}{\partial T}\right)_p, \; V_{mol} = \left(\frac{\partial\mu_{mol}}{\partial p}\right)_T$$

On rappelle que S_{mol} et V_{mol}, bien que notées avec des lettres majuscules, sont des grandeurs d'état intensives.

3) Un autre exemple de fonction d'état normalisée :

Le potentiel chimique est donc l'enthalpie libre normalisée par atome (ou par mole). On peut évidemment construire d'autres fonctions d'état normalisées, comme f_N=F/N. On écrira :

$$F(T,V,N) = Nf_N(T,v_N)$$

f_N est bien fonction de deux variables intensives seulement. Toutefois, comme v_N=V/N, la fonction F n'est pas une fonction linéaire de N !

Remarque : On trouve parfois l'écriture $dF = -SdT - pdV$ ou $dG = -SdT + Vdp$, on notera que cela ne peut pas être la différentielle de F ou de G. Il s'agit soit d'une variation particulière (à N = cste) de l'énergie libre ou de l'enthalpie libre, soit de la différentielle de F_{mol}, ou $G_{mol} = \mu_{mol}$, les indices « mol » n'étant pas indiqués.

4) Bilan sur les moyens de calculer le potentiel chimique μ :

Le potentiel chimique apparaît donc comme un outil essentiel pour décrire l'état d'équilibre d'un corps pur (de fait cette remarque se généralise à un mélange de plusieurs constituants, voir chapitre VII). Nous avons donc résumé dans le tableau ci-dessous les six différentes possibilités qui nous sont offertes pour accéder à cette information. La détermination la plus adéquate dépend de la fonction d'état connue.

Fonction d'état connue	**Détermination de μ**
U(S, V, N)	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$
S(U, V, N)	$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$
F(T, V, N)	$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$
G(T, p, N)	$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \frac{G}{N}$
s_N(T, p)	Intégration de : $s_N = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$
v_N(T, p)	Intégration de : $v_N = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$

On notera que dans les deux derniers cas, on obtient le potentiel chimique « à une constante d'intégration près », les autres déterminations donnant exactement la valeur de μ.

IV – Application au gaz parfait :

1) Potentiel chimique d'un gaz parfait :

Exercice 5 *:*

Pour un gaz parfait, on a $v_N = \dfrac{k_B T}{p}$

1) En déduire que le potentiel chimique d'un gaz parfait s'écrit : $\mu(T,p) = \mu(T,p_0) + k_B T \ln\left(\dfrac{p}{p_0}\right)$.

2) Calculer $\mu(T,p_0)$ *pour un gaz parfait monoatomique en utilisant les résultats de l'exercice 3 du chapitre II.*

L'expression précédente, valable pour tous les gaz parfaits s'écrit aussi en normalisant par mole :

$$\mu_{mol}(T,p) = \mu_{mol}(T,p_0) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

On définit alors la pression standard p^o = 1 bar et le potentiel chimique standard :

$$\mu^{\oplus}(T) = \mu_{mol}(T,p^o)$$

Dans cette expression, le symbole + désigne le corps pur et o signifie « conditions standards ». On obtient alors :

$$\mu^{+}_{mol}(T,p) = \mu^{\oplus}(T) + RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

2) Coefficients thermoélastiques et calorimétriques d'un gaz parfait :

Exercice 6 *:*

En partant de : $$\mu^{+}_{mol}(T,p) = \mu^{\oplus}(T) + RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

1) retrouver la deuxième équation d'état commune à tous les gaz parfait. En déduire l'expression du coefficient de dilatation isobare α *et du coefficient de compressibilité isotherme* χ_T.

2) Montrer que : $C_p^{mol} - C_V^{mol} = R$ ou $C_p - C_V = Nk_B$,

Cette relation, valable pour tous les gaz parfaits est appelée ***relation de Mayer****.*

Exercice 7 *:*

1) Montrer que pour un gaz parfait monoatomique : $C_V^{mol} = \frac{3}{2}R$ et $C_p^{mol} = \frac{5}{2}R$

2) Vérifier la relation de Mayer.

Terminons ce complément par deux exercices qui utilisent notre connaissance actuelle de l'état d'équilibre d'un corps pur, et en particulier du gaz parfait.

Exercice 8 *: Gaz parfait dans un champ extérieur.*

A) Champ gravitationnel : On considère un gaz parfait monoatomique (atomes identiques de masse m). On veut construire un modèle d'atmosphère isotherme où toutes les couches de gaz, situées à des altitudes différentes z, sont toutes à la même température T. En présence du champ gravitationnel g, l'énergie d'un atome à l'altitude z s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m\vec{v}^{\,2} + mgz$$

1) On isole une couche de gaz de volume V et contenant N atomes à l'altitude z. Montrer, en s'inspirant par exemple de l'exercice 4 du chapitre 2, que l'entropie de ce système s'écrit :

$$S(U,V,N,z) = k_B N\, ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} ln\left(\frac{U - Nmgz}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right) + \frac{5k_B N}{2}$$

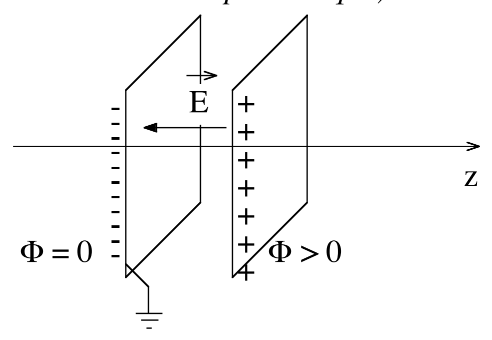
En déduire les trois équations d'état, puis le potentiel chimique en fonction de T, p et z.

2) Deux couches situées à deux altitudes différentes peuvent échanger des atomes. En déduire que la pression diminue exponentiellement avec l'altitude.

B) Champ électrique : On s'intéresse par analogie à des ions placés dans un condensateur plan. On suppose que ces ions constituent un gaz parfait. Un ion portant une charge q possède alors l'énergie :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m\vec{v}^{\,2} + q\Phi$$

où Φ *est le potentiel électrique au point considéré (*$\Phi = zE$ *avec la convention de signe de la figure ci-dessous, si E est le module du champ électrique).*



Montrer que le potentiel chimique, encore appelé ici ***potentiel électrochimique****, s'écrit :* $\mu = \mu_{GP}(T,p) + q\Phi$*. Faire le lien avec le cas du champ gravitationnel.*

Remarque : On notera que si l'on décale l'origine des énergies d'un atome de ε_0, le potentiel chimique est également décalé de ε_0.

***Exercice 9** : Modélisation du fonctionnement d'une électrode de verre.*

On peut modéliser le fonctionnement d'une électrode de verre, c'est-à-dire d'un capteur destiné à mesurer un pH, comme une membrane séparant deux solutions diluées contenant des ions H^+ à deux concentrations différentes. Tout se passe comme si les ions H^+ traversaient la membrane (en réalité, le phénomène est plus complexe).

On reprend l'expression du potentiel électrochimique pour un gaz parfait :

$$\mu = \mu_{GP}(T, p) + q\Phi$$

1) En déduire, en introduisant la concentration $c = n/V$, où n est le nombre de moles, que le potentiel électrochimique molaire du gaz parfait s'écrit aussi :

$$\mu_{mol}(T, c, \Phi) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{c}{c^0}\right) + N_A q\Phi$$

où c^0 est une concentration standard qui sert de référence (en pratique, 1 mol/L), N_A est le nombre d'Avogadro et $\mu^0(T)$ est le potentiel chimique à la concentration standard et pour $\Phi = 0$.

2) On suppose que l'on peut appliquer ce résultat à des ions H^+en solution. En décrire que l'on obtient :

$$\mu_{mol}(T, [H^+], \Phi) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{[H^+]}{c^0}\right) + F\Phi$$

où $F = N_A e$ (e est la valeur absolue de la charge de l'électron).

3) On note Φ_{ext} et Φ_{int} les potentiels électriques, $[H^+]_{ext}$ et $[H^+]_{int}$ les concentrations en ions H^+, respectivement à l'extérieur et à l'intérieur de l'électrode. Etablir la relation existant entre $[H^+]_{ext}$, $[H^+]_{int}$ et la différence de potentiel $\Phi_{ext} - \Phi_{int}$.

4) En déduire que l'on peut mesurer le pH d'une solution en mesurant $\Phi_{ext} - \Phi_{int}$, si l'intérieur de l'électrode contient une solution de concentration en ions H^+ connue.

V – Application aux systèmes incompressibles :

En pratique, les liquides et les solides peuvent être, à une bonne approximation, considérés comme incompressibles. On utilise par exemple une huile pour transmettre la pression exercée sur la pédale de frein ou d'embrayage dans une automobile.

Exercice 10 *: On appelle système incompressible un système pour lequel v_N ou V_{mol} est supposé indépendant de la pression (dans le domaine exploré). Ce volume par atome ou par mole peut éventuellement dépendre de T. Montrer que l'on a alors*

$$\mu^+(T,p) = \mu^+(T,p_0) + v_N(p-p_0) \text{ ou } \mu^+_{mol}(T,p) = \mu^{\oplus}(T) + V_{mol}(p-p^o).$$

Exercice 11 *: On considère un système, typiquement un solide, dont le potentiel chimique s'écrit :* $\mu(T,p) = -\dfrac{k_B T^4}{12\theta^3} - \varepsilon_0 + pv_0$, *où θ, ε_0, et v_0 sont des constantes.*

1) Donner l'entropie et le volume par atome de ce système. Pourquoi dit-on qu'il s'agit d'un système incompressible.

2) En déduire l'énergie interne (fonction de T, V et N) et l'enthalpie (fonction de T, p, N) et les capacités calorifiques C_V et C_p. Que vaut γ ?

Remarque : Ceci est un exercice typique où l'on donne l'information sur l'état d'équilibre grâce à μ(T, p), pour en déduire ensuite les autres caractéristiques sur l'état d'équilibre. C'est la démarche la plus directe pour étudier un corps pur.

Chapitre IV : DIAGRAMME D'ETAT D'UN CORPS PUR

I - Représentations d'un diagramme d'état (ou de phase) :

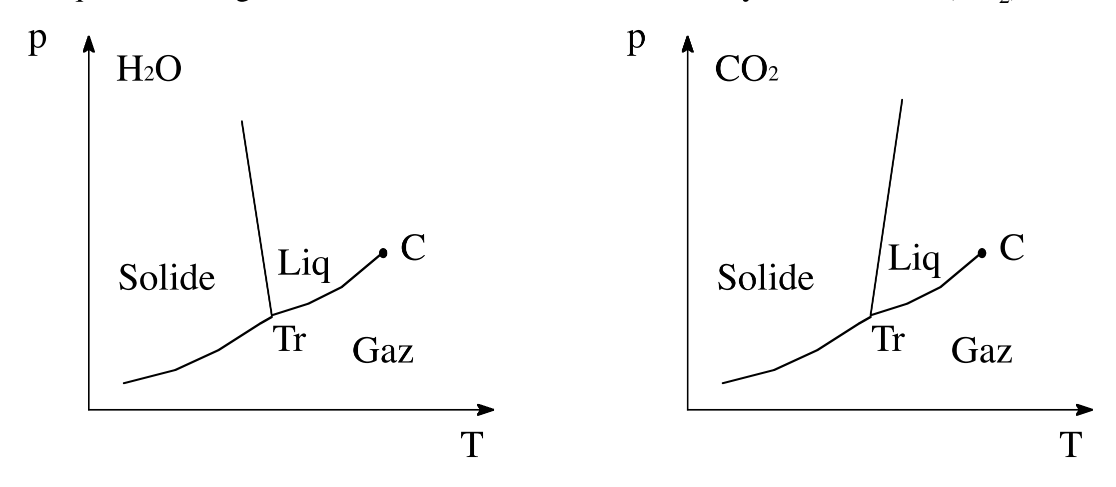
1) Qu'est ce qu'un diagramme d'état :

Nous savons tous qu'un corps pur peut se présenter sous différentes **phases** suivant la température ou la pression. Ainsi, à pression atmosphérique, l'eau se présente sous forme solide (la glace) à basse température, puis sous forme liquide (entre 0°C et 100°C, soit entre 273,15 K et 373,15 K) et enfin sous forme gazeuse au dessus de 100°C. De manière générale, il faut préciser dans quelle phase se trouve un corps pur pour des conditions thermodynamiques données. Cette information est résumée dans un diagramme de phase ou diagramme d'état. Nous nous limiterons une fois de plus à des corps purs « simples », pour lesquels aucun phénomène électrique ou magnétique n'entre en jeu.

En premier lieu, il faut comprendre combien de paramètres indépendants seront nécessaires pour construire le diagramme d'état de ce corps pur. Rappelons que l'état d'équilibre naturel d'un corps pur simple est décrit par trois variables indépendantes (comme T, p et N). Toutefois, la quantité de matière (ou N) n'est pas ici une variable pertinente : le diagramme d'état d'un litre d'eau est le même que celui de 10 litres d'eau. Donc seules **deux variables intensives indépendantes** doivent être prises en compte pour construire le diagramme d'état d'un corps pur simple. Ainsi, l'état d'équilibre de l'eau est complètement défini par la donnée de T et de p et un diagramme (T, p) constitue une représentation possible du diagramme d'état de l'eau ou d'un autre corps pur simple.

2) Exemples de diagrammes d'état en représentation (T, p) :

La représentation la plus courante du diagramme d'état d'un corps pur est certainement la représentation dans le plan (T, p). La figure ci-dessous donne l'allure schématique de ce diagramme dans le cas de l'eau ou du dioxyde de carbone (CO_2).



Chacun de ces diagrammes présente trois phases (solide, liquide et gaz). Celles-ci sont séparées par des lignes, dites lignes de **transition de phases** ou de **changement d'état**. Ces lignes se rencontrent en un point Tr appelé **point triple**. Dans la majorité des cas, la pente de ces lignes est positive. L'eau fournit un contre-exemple dans la mesure où la pente de la ligne liquide-solide y est négative.

Il faut lire ces diagrammes de la façon suivante. Chaque point du diagramme d'état renseigne sur la phase stable, c'est-à-dire sur la nature de l'état d'équilibre naturel du corps pur, pour les valeurs de T et p considérées. Ainsi, pour un point du domaine solide, le corps pur se trouvera sous forme solide. Ceci signifie que cette phase est alors plus stable que les phases liquide et gaz et qu'elle constitue donc l'état d'équilibre naturel. Dans chaque domaine, chaque point du diagramme d'état correspond à un état d'équilibre et un seul. Par contre, lorsque l'on se place sur une ligne de transition, il y a **coexistence entre deux phases**. Pour les mêmes valeurs de T et p, il y a plusieurs états d'équilibres possibles correspondant à différentes proportion entre les deux phases.

Prenons l'exemple de l'eau à pression ambiante. Lorsque l'on augmente la température, on rencontre d'abord la ligne solide-liquide à 273,15 K. En ce point, on obtient de la glace fondante, c'est-à-dire la présence simultanée d'eau liquide et de glace. De même, il y a coexistence entre les phases liquide et gaz lorsque l'on atteint la deuxième ligne, à 373,15 K. Ce type de transition de phases, où l'on observe une coexistence entre deux phases est appelé **transition du premier ordre**. Les lignes continues des diagrammes (T, p) donnés ci-dessus sont des lignes de transition de ce type. Il est d'usage de donner des noms à ces transitions :

• lorsque l'on passe du gaz au solide, on parle de **condensation**. Le passage inverse s'appelle une **sublimation**. Pour CO_2, cette transition est observée à pression ambiante. Il faut opérer à basse pression pour l'observer dans le cas de l'eau.

• lorsque l'on passe du liquide au solide, on parle de **solidification**. Le passage inverse s'appelle une **fusion**.

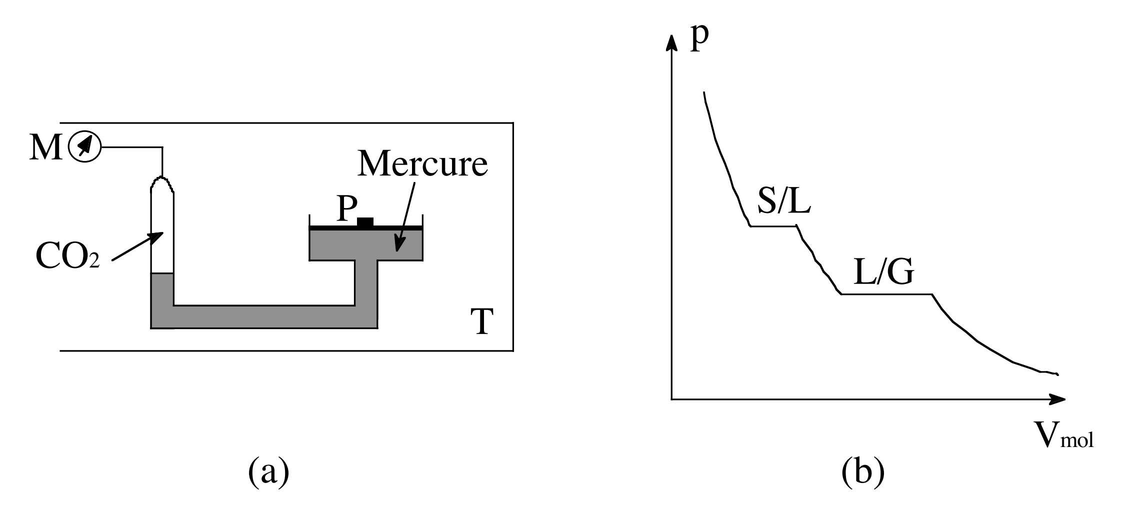
• lorsque l'on passe du gaz au liquide, on parle de **liquéfaction**. Le passage inverse s'appelle une **vaporisation**.

On notera que le point triple correspond à la coexistence entre les trois phases, gaz, liquide et solide. C'est un point isolé dans le diagramme d'état, dont les coordonnées sont connues pour chaque corps pur. Historiquement, la température du point triple de l'eau a servi à définir l'échelle kelvin : on a posé par définition T_{Tr} = 273,16 K.

On notera enfin que la ligne liquide-gaz se termine au point C, appelé **point critique**, au-delà duquel on ne distingue plus le liquide du gaz (on parle alors de **fluide supercritique**). Les coordonnées du point critique sont également caractéristiques de chaque corps pur (par exemple 647,3 K et 218,3 atm pour l'eau).

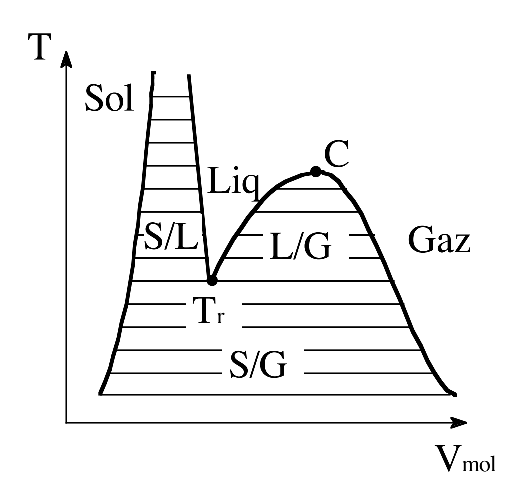
3) Autres représentations :

La représentation (T, p) n'est pas la seule possible. Le raisonnement effectué au début de ce chapitre montre que l'on peut porter sur les axes n'importe quel couple de variables, pourvu qu'il s'agisse de variables **intensives et indépendantes**. Ainsi V ne convient pas mais v_N (ou V_{mol}) convient. Si l'on choisit v_N ou V_{mol}, il sera impossible de choisir simultanément p, car p et V, variables conjugués, ne sont pas des variables indépendantes (expérimentalement, il est impossible de choisir indépendamment p et V). Une représentation (V_{mol}, p) n'est donc pas un diagramme d'état. Ce type de diagramme, parfois appelé diagramme d'Andrews donne au contraire la pression comme réponse mesurée à une variation de volume, par exemple à température constante. Le dispositif pour faire cette expérience est donné ci dessous, ainsi que le réponse obtenue si l'on se place à une température où l'on traverse les lignes solide-liquide et liquide-gaz, par exemple pour CO_2.



Dans cette expérience, on fixe la température et on fait varier la pression appliquée. Il en résulte un volume à l'équilibre que l'on mesure (par exemple pour une mole de corps pur). Il est d'usage de porter p en fonction de V_{mol} (plutôt que l'inverse). Lorsque deux phases coexistent (sur une ligne de transition du premier ordre), la pression reste constante, en accord avec le diagramme d'état dans le plan (T, p). Sur la figure ci-dessus, on observe alors un palier horizontal. Les valeurs de V_{mol}, aux extrémités de ce palier, donnent les volumes molaires des deux phases en équilibre. Ceux-ci sont en général différents : V_{mol} comme v_N est une variable intensive de type densité qui n'a aucune raison de prendre la même valeur pour deux phases en équilibre (contrairement à T et p qui sont des variables intensives de types champ, voir exercice 3 du chapitre I).

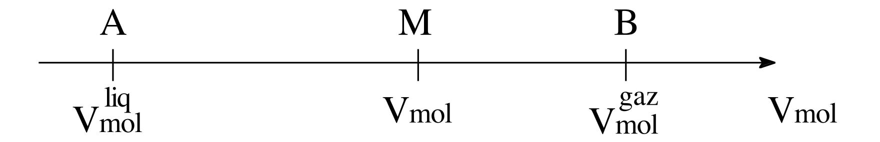
Le passage par le diagramme d'Andrews permet de comprendre la forme du diagramme d'état dans le plan (V_{mol}, T). Notons que, dans l'exemple choisi ci-dessus, le solide est plus dense que le liquide qui est lui-même plus dense que le gaz. Ceci est par exemple le cas de CO_2 dont nous construirons maintenant le diagramme d'état dans le plan (V_{mol}, T).



Dans cette représentation, on retrouve des paliers donnant les valeurs de V_{mol} pour les deux phases en équilibre. Chaque palier horizontal, appelé **binodale**, est en quelque sorte un point d'une ligne de transition dans une représentation éclatée selon l'axe x, puisque l'on porte sur cet axe une variable intensive de type densité. Pour un point situé sur une binodale, soit un point de la ligne de coexistence dans la représentation (T, p), l'état d'équilibre est diphasique : on a deux phases en équilibre. Le point triple correspond à une binodale particulière et cette représentation donne directement les volumes molaires des trois phases en équilibre.

4) Règle des moments :

Soit un point M sur une binodale AB, décrivant par exemple un équilibre liquide-gaz. Les extrémités A et B de la binodale donnent les volumes molaires des deux phases en équilibre. Ainsi, les abscisses des points A et B sont respectivement V_{mol}^{liq} et V_{mol}^{gaz}, volumes molaires des phases liquide et gaz en équilibre à la température considérée :



L'abscisse du point M a aussi une signification particulière. On imagine que l'on introduit dans un récipient de volume V, thermostaté à la température T, n moles du corps pur. Si le système restait monophasique (se présentait sous une seule phase), le volume molaire correspondant serait V_{mol}, abscisse du point M. En fait, ce système se sépare en deux phases, de volume molaire respectif V_{mol}^{liq} et V_{mol}^{gaz}. A l'équilibre, on obtiendra n_{liq} et n_{gaz} moles de chaque phase. Ecrivons alors la conservation du volume et de la matière :

$$V = nV_{mol} = V_{liq} + V_{gaz} = n_{liq}V_{mol}^{liq} + n_{gaz}V_{mol}^{gaz} \text{, et } n = n_{liq} + n_{gaz}$$

soit : $$n_{liq}(V_{mol} - V_{mol}^{liq}) = n_{gaz}(V_{mol}^{gaz} - V_{mol})$$

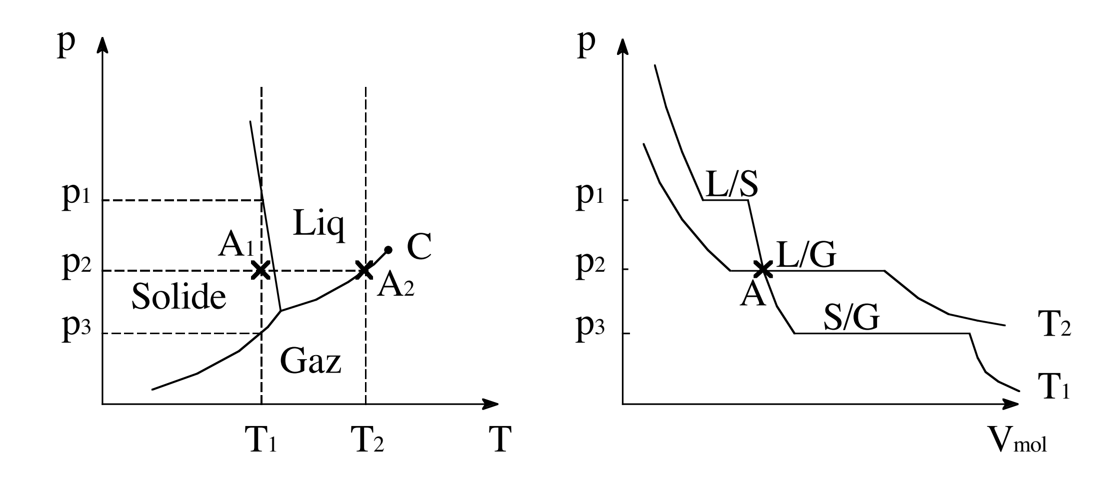
et : $$\frac{n_{gaz}}{n_{liq}} = \frac{V_{mol} - V_{mol}^{liq}}{V_{mol}^{gaz} - V_{mol}} = \frac{AM}{MB}$$

Le rapport des longueurs des segments AM et MB donne donc le rapport du nombre de moles dans les deux phases en équilibre. Cette règle géométrique simple est appelée **règle des moments** (ou règle des leviers).

5) Le cas de l'eau :

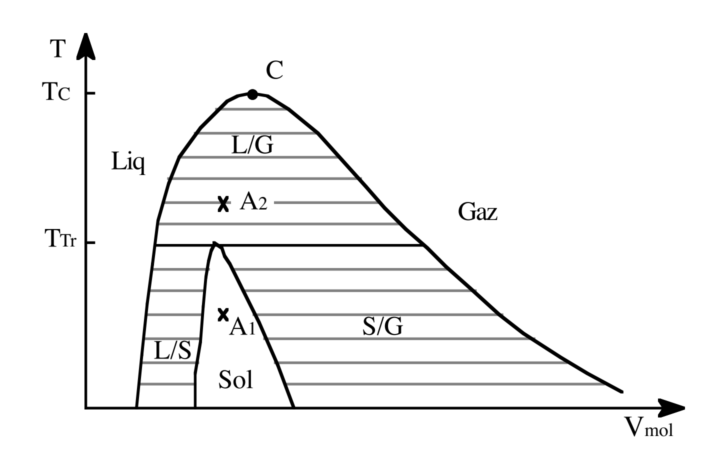
Comme nous l'avons vu, la pente de la ligne liquide-solide est négative dans le cas de l'eau. Cette particularité va conduire à une forme différente du diagramme d'état dans la représentation (V_{mol}, T).

Pour le réaliser, considérons tout d'abord la forme des isothermes dans un diagramme d'Andrews. On considérera par exemple les deux températures notées T_1 et T_2 sur la figure ci-dessous. Les isothermes correspondantes sont données dans le diagramme d'Andrews :



On note qu'un même point (noté A) du diagramme d'Andrews correspond à **deux** états d'équilibre distincts du système (A_1 et A_2 dans le diagramme (T, p)), un solide monophasique et un diphasique liquide-gaz. Cela montre bien qu'**une représentation (V_{mol}, p) n'est pas un diagramme d'état**. Ceci n'est pas étonnant : nous avons vu au chapitre I que les variables conjuguées V et -p ne sont pas des variables indépendantes. Dans une expérience, on ne peut pas les contrôler simultanément pour préparer l'état d'équilibre d'un corps pur. De même, on trouve parfois des représentations (T, p, V_{mol}) qui ne doivent pas non plus être confondues avec des diagrammes d'état.

En utilisant les isothermes du diagramme d'Andrews, on en déduit le diagramme d'états dans la représentation (V_{mol}, T) qui a, pour l'eau, l'allure suivante :



On notera que la pente négative de la ligne solide-liquide est directement corrélée au fait que la glace est moins dense que l'eau liquide (elle flotte). Nous verrons dans la suite comment la relation de Clapeyron permet de retrouver cet argument.

***Exercice 1** : Relation entre V_{mol} et le taux de remplissage d'un volume V.*

On place de l'eau dans une enceinte de volume V, thermostatée à la température et initialement vide. A l'équilibre, on trouve dans l'enceinte $V_{liq} = \alpha V$ ($\alpha < 1$) d'eau sous forme liquide et $V_{gaz} = (1-\alpha)V$ d'eau sous forme vapeur. On appellera α le « taux de remplissage » du volume V.

1) *Exprimer le rapport n_{gaz}/n_{liq} en fonction de α, V_{mol}^{liq}* et V_{mol}^{gaz}.
2) *Dans les conditions ambiantes de température et de pression $V_{mol}^{liq} << V_{mol}^{gaz}$*. En déduire qu'une formule approchée de V_{mol} (définie dans ce paragraphe) est $V_{mol} \approx V_{mol}^{liq}/\alpha$.
3) *La masse volumique de l'eau au point critique est $\rho_c = 325\ kg/m^3$. Que se passe-t-il si l'on chauffe l'enceinte préalablement remplie, pour $\alpha < 0,325$, $\alpha = 0,325$ et $\alpha > 0,325$ à pression et température ambiantes ?*

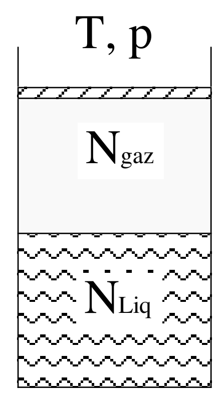
II - Description simple de l'équilibre entre phases :

1) Equation d'une ligne de transition :

Jusqu'à présent, nous avons décrit des diagrammes d'état sans proposer une quelconque modélisation. Nous allons développer dans ce paragraphe une modélisation simple d'une ligne de coexistence entre deux phases.

Exercice 2 :

*On considère un corps pur pouvant exister sous deux phases (par exemple liquide et gaz). L'état d'équilibre naturel se présente néanmoins le plus souvent sous forme monophasique (voir paragraphe I). On dira qu'une des phases est stable, l'autre étant alors **métastable**. On pourra obtenir cette dernière si l'on prépare un état d'équilibre contraint, en empêchant le système d'atteindre la phase stable. Plus généralement, on peut imaginer préparer un état d'équilibre contraint diphasique, comme le montre la figure ci-dessous :*



On fixe la température et la pression. On place N atomes du corps pur dans le récipient, en séparant arbitrairement en N_{gaz} atomes dans le gaz et $N_{liq} = N - N_{gaz}$ atomes dans le liquide. On donne $\mu_{gaz}(T, p)$ et $\mu_{liq}(T, p)$ les potentiels chimiques de chacune des phases à T et p. On cherche l'état d'équilibre naturel en appliquant le théorème d'extremum.

1) A quelle fonction d'état s'applique le théorème d'extremum dans la mesure où l'on impose T, p et N ?

2) Ecrire la valeur de cette fonction d'état pour un état d'équilibre contraint, en fonction de T, p , N et N_{gaz}, cette dernière variable jouant le rôle de variable interne.

3) Appliquer le théorème d'extremum et trouver l'état d'équilibre naturel, pour $\mu_{gaz} < \mu_{liq}$, puis pour $\mu_{gaz} > \mu_{liq}$. Conclusion ?

On retiendra que la phase stable est celle dont le potentiel chimique est le plus faible. Sur une ligne de coexistence, la stabilité des deux phases devient identique. On a donc dans ce cas :

$$\mu_{gaz}(T, p) = \mu_{liq}(T, p)$$

ou :

$$\mu_{gaz}^{mol}(T, p) = \mu_{liq}^{mol}(T, p)$$

Cette égalité, qui impose une relation entre T et p donne ainsi l'équation de la ligne de transition dans le plan (T, p).

2) Exemples de la transition liquide-gaz (ou solide - gaz) :

Donnons par exemple une description simple de la ligne liquide-gaz. On décrira le gaz comme un gaz parfait, soit :

$$\mu_{gaz}^{mol}(T,p) = \mu_{gaz}^{\oplus}(T) + RT\,ln\left(\frac{p}{p^o}\right)$$

la dépendance avec la pression du potentiel chimique d'un liquide étant faible, on prendra :

$$\mu_{liq}^{mol}(T,p) = \mu_{liq}^{\oplus}(T)$$

L'équation de la ligne de transition liquide-gaz est alors donnée par :

$$RT\,ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = \mu_{liq}^{\oplus}(T) - \mu_{gaz}^{\oplus}(T)$$

Au second membre, la différence de potentiel chimique est la différence d'enthalpie libre molaire entre le liquide et le gaz, à la pression standard et à la température T. L'enthalpie libre molaire de chaque phase s'écrit sous la forme $G_{mol} = H_{mol} - TS_{mol}$, et :

$$\mu_{gaz}^{\oplus}(T) - \mu_{liq}^{\oplus}(T) = \Delta H_{mol}^{\oplus}(T) - T\Delta S_{mol}^{\oplus}(T)$$

où $\Delta H_{mol}^{\oplus}(T)$ et $\Delta S_{mol}^{\oplus}(T)$ sont les différences d'enthalpie et d'entropie entre le gaz et le liquide, à la pression standard et à la température T. L'équation de la ligne de transition liquide-gaz s'écrit finalement :

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = \frac{\Delta S_{mol}^{\oplus}}{R} - \frac{\Delta H_{mol}^{\oplus}}{RT}$$

$\Delta H_{mol}^{\oplus}(T)$ et $\Delta S_{mol}^{\oplus}(T)$ sont des fonctions de T que l'on peut, à une bonne approximation, considérer comme des constantes. Dans ce cas, ln(p) varie linéairement en fonction de 1/T. Cette équation est connue de manière empirique depuis le XIXème siècle et porte le nom de **loi de Rankine**. On voit que l'on peut démontrer la loi de Rankine par une description simple de la transition liquide-gaz.

La dépendance avec la pression du potentiel chimique d'un solide étant également faible, on obtient par un raisonnement du même type une formule analogue pour l'équation de la ligne de transition solide-gaz.

Il est clair que le même type d'approximation ne peut pas être utilisé pour décrire la transition solide-liquide. Dans ce cas, la variation faible avec la pression du potentiel chimique de chacune des phases doit être conservée pour obtenir l'équation de la ligne de transition dans le plan (T, p).

3) Point triple :

Le point triple correspond au cas particulier où les trois phases, gaz, liquide et solide sont en équilibre. On a donc en ce point :

$$\mu_{gaz}(T,p) = \mu_{liq}(T,p) = \mu_{sol}(T,p)$$

ou :

$$\mu_{gaz}^{mol}(T,p) = \mu_{liq}^{mol}(T,p) = \mu_{sol}^{mol}(T,p)$$

soit deux égalités qui permettent de déterminer complètement les coordonnées du point triple. Le point triple est donc bien un point isolé dans le diagramme d'état d'un corps pur.

4) Variance :

Lorsque le système envisagé ne contient qu'un seul constituant, la description de l'état d'équilibre de ce système se fait par la connaissance de trois variables indépendantes par exemple (T, p, N) ou (T, p, n) avec $n = N/N_A$.

De même, nous verrons au chapitre VII que, si le système contient c constituants, la description de l'état d'équilibre fait intervenir apparaître c+2 variables indépendantes, par exemple $(T, p, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots N_c)$ ou $(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots n_c)$, où n_i est le nombre de moles du constituant i.

Pour décrire le diagramme d'états d'un système, on doit utiliser des variables intensives indépendantes, soit par exemple T et p pour un corps pur. Pour un mélange de c constituants, on introduit de même un jeu de variables intensives indépendantes, $(T, p, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots x_{c-1})$ où x_i représente la fraction molaire en constituant i avec $x_i = n_i \Big/ \sum_{i=1}^{c} n_i$.*

La notion de variance permet de répondre à une question d'ordre expérimental : lorsque le système est initialement à l'équilibre, sur quel nombre de paramètres intensifs un expérimentateur pourra-t-il agir en même temps pour que le système puisse atteindre un nouvel état d'équilibre ?

---

* On peut constater que $\sum_{i=1}^{c} x_i = 1$, ce qui permet d'écrire $x_c = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{c-1}$. Il n'y a donc que c-1 fractions molaires indépendantes.

La variance représente donc un nombre de degrés de liberté du système. Pour un système monophasique, ce nombre est donc égal au nombre de paramètres de la liste T, p, x_1, x_2, …, x_i,… x_{c-1}, soit (c-1)+2 = c+1.

Si plusieurs phases sont en équilibre, il existe des relations entre ces paramètres. Ainsi, la pression et la température sont liées par une relation sur une ligne de transition d'un corps pur (l'équation de la ligne de transition). Deux égalités permettent de localiser un point triple où coexistent trois phases. Ces remarques se généralisent pour un mélange de c constituants. Dans tous les cas, la « règle de phases de Gibbs » permet de calculer la variance, c'est-à-dire le nombre de paramètres intensifs indépendants à fixer pour atteindre un état d'équilibre donné. Son expression générale est :

$$v = c + 2 - \varphi$$

où c est le nombre de constituants indépendants dans le mélange (c = 1 pour un corps pur) et φ le nombre de phases en équilibre dans ce système.

Pour un corps pur, on obtient donc :

$$v = 3 - \varphi$$

- A l'intérieur d'un domaine monophasique d'un corps pur, la variance est égale à 2 : on peut fixer séparément les valeurs de T et de p (ou de T et V_{mol}).
- Sur une ligne de coexistence entre deux phases, la variance est égale à 1 : par exemple, on choisit soit T, soit p.
- Au point triple, la variance est nulle : les coordonnées du point triple d'un corps pur sont complètement fixées. C'est un point isolé dans le diagramme d'état.

Exercice 3 :

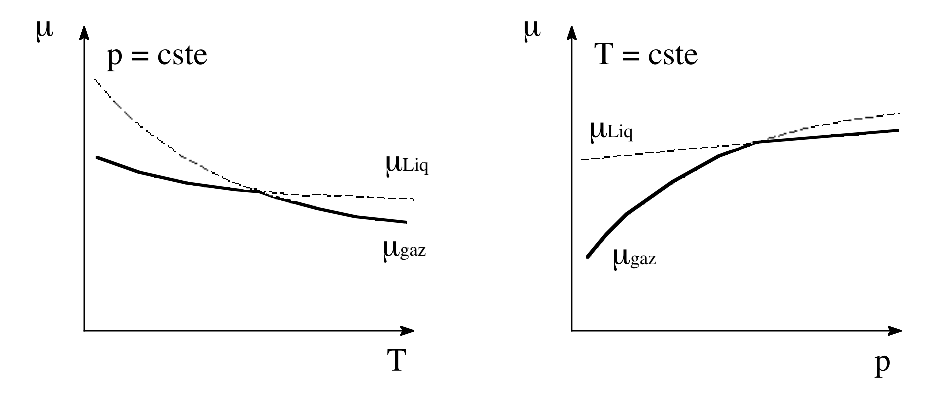
On considère un mélange binaire (deux constituants, soit c = 2).

1) Quelle est la variance pour un point triple ? En déduire que l'on peut trouver une ligne de points triples dans le diagramme d'états d'un système binaire.
2) Montrer qu'un point où quatre phases coexistent est un point isolé du diagramme d'état d'un système binaire.

III - Chaleur latente, relation de Clapeyron :

1) Discontinuités à une transition du premier ordre :

Reprenons l'exemple de la transition liquide-gaz. On suppose que l'on connaît le potentiel chimique de chacune des phases, en fonction de T et p. Traçons ainsi ces deux potentiels chimiques, soit en fonction de T, à p constant, soit en fonction de p, à T constante. On obtient schématiquement les courbes suivantes :



Rappelons que la phase stable correspond au potentiel chimique le plus faible. A la transition, les potentiels chimiques sont égaux et le croisement entre les deux courbes correspond à la transition liquide-gaz. Le potentiel chimique à l'équilibre naturel (courbe en trait épais) est ainsi obtenu en passant d'une courbe à l'autre à la transition, de manière à rester sur la branche la plus basse, quels que soient T et p. Il en résulte une discontinuité de pente à la transition dans les deux cas (T = cste ou p = cste), c'est-à-dire une discontinuité des deux dérivées partielles du potentiel chimique.

Rappelons alors que :

$$s_N = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad v_N = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

ou :

$$S_{mol} = -\left(\frac{\partial \mu_{mol}}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad V_{mol} = \left(\frac{\partial \mu_{mol}}{\partial p}\right)_T$$

On prévoit donc, de manière générale, une discontinuité d'entropie et de volume molaire à la transition. Notons que la discontinuité de volume molaire était déjà évidente dans la représentation du diagramme d'état dans le plan (V_{mol}, T).

2) Relation de Clapeyron :

On considère un point de coordonnées T et p sur une ligne de transition, par exemple la transition liquide-gaz. En ce point, on a :

$$\mu_{gaz}(T,p) = \mu_{liq}(T,p)$$

Soit un point infiniment voisin, encore situé sur la ligne de transition, de coordonnées T+dT et p+dp (dT et dp ne sont pas indépendants : le rapport dp/dT est ainsi égal à la pente de la ligne de transition au point considéré). On a :

$$\mu_{gaz}(T + dT, p + dp) = \mu_{liq}(T + dT, p + dp)$$

La différence entre les deux égalités précédentes conduit à :

$$d\mu_{gaz} = -s_{Ngaz}dT + v_{Ngaz}dp = d\mu_{liq} = -s_{Nliq}dT + v_{Nliq}dp$$

soit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{Ngaz} - s_{Nliq}}{v_{Ngaz} - v_{Nliq}} = \frac{\Delta s_N}{\Delta v_N}$$

Ainsi, la pente de la ligne de transition est égale au rapport entre les discontinuités d'entropie et de volume à la transition. Notons que l'on peut aussi bien normaliser par atome que par mole pour trouver ce résultat :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s_N}{\Delta v_N} = \frac{\Delta S_{mol}}{\Delta V_{mol}}$$

Cette égalité est appelée **relation de Clapeyron**.

On peut encore exprimer cette relation en faisant intervenir la discontinuité d'enthalpie à la transition. En effet, l'égalité des potentiels chimiques à la transition implique :

$$\Delta G_{mol} = \Delta H_{mol} - T\Delta S_{mol} = 0 \text{ et donc } \Delta S_{mol} = \frac{\Delta H_{mol}}{T}$$

que l'on peut encore écrire :

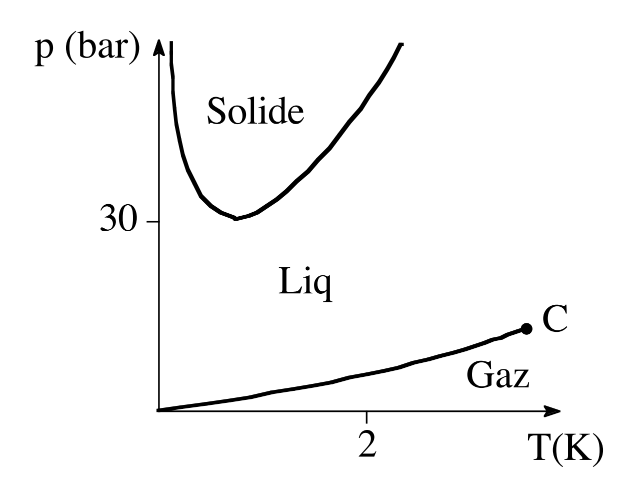
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{mol}}{T\Delta V_{mol}} = \frac{L}{T\Delta V_{mol}}$$

En pratique, ΔH_{mol} est aussi la quantité de chaleur échangée avec l'environnement pour transformer une mole du corps d'une phase à l'autre phase (à p constante, la quantité de chaleur échangée s'identifie avec la variation d'enthalpie, voir paragraphe IV-3 du chapitre I). On note aussi cette quantité L que l'on appelle **chaleur latente**. Ainsi, la variation ΔH_{mol} correspondant au passage d'une mole de l'état liquide à l'état gazeux est appelée chaleur latente de vaporisation.

La relation de Clapeyron est générale et relie donc la pente d'une ligne de transition au rapport $L/\Delta V_{mol}$ correspondant. Prenons l'exemple de la transition solide liquide. En général, L_{fus} et ΔV_{mol} sont tous les deux positifs et la pente de la ligne est positive. Dans le cas de

l'eau, L_{fus} reste positive mais ΔV_{mol} est négatif (le liquide est plus dense que le solide). La pente de ligne de transition est donc négative, comme nous l'avons vu.

Exercice 4 *: Le diagramme d'état de ^{3}He dans le plan (T, p) est le suivant :*



Ainsi, la pente de la ligne solide-liquide change de signe à une température donnée.
Que peut-on en conclure ?

Ainsi, la chaleur latente peut être exceptionnellement nulle en un point d'une ligne de transition du premier ordre. La pente de la ligne est alors nulle dans le diagramme (T, p). De même, la discontinuité de volume molaire peut s'annuler en un point et la pente de la ligne est alors infinie dans le diagramme (T, p).

Exercice 5 *: On part de la relation de Clapeyron pour décrire la transition liquide-gaz. On néglige le volume molaire du liquide devant celui du gaz qui est décrit comme un gaz parfait.*
On suppose que la chaleur latente de vaporisation est indépendante de T.
Montrer que la relation de Clapeyron permet de retrouver la loi de Rankine établie au II.2.

IV - Equilibre en présence d'une atmosphère :

1) Expérience :

Imaginons que l'on ouvre une bouteille d'éther dans une pièce. Peu de temps après, on détecte une odeur d'éther dans la pièce.

• Si la bouteille était peu remplie, on constate qu'il ne reste plus d'éther dans la bouteille : tout l'éther est passé sous forme gaz, mélangé à l'air de la pièce. On dit que l'on a une **vapeur sèche**.

• Si la bouteille était suffisamment remplie, il restera encore de l'éther liquide dans la bouteille : on dit que l'air est saturé en éther, où encore que l'on a une **vapeur saturante**. Dans ces conditions, on constate que la pression partielle d'éther dans l'air n'est fonction que

de la température. C'est la **pression de vapeur saturante**. Le but de paragraphe est de faire le lien entre ce résultat et la description de l'équilibre liquide-gaz d'un corps pur.

Notons auparavant que le même phénomène se produit avec un solide (si l'on fait l'expérience en dessous de la température du point triple du corps pur). On obtient alors une vapeur saturante en équilibre avec le solide.

2) Description :

Dans l'expérience précédente, l'air de la pièce était un mélange (de diazote et de dioxygène). Nous simplifierons la discussion, sans conséquence sur les conclusions, en supposant que la pièce est initialement remplie d'un corps pur gazeux, par exemple du diazote. Nous supposerons également (ce qui est une très bonne approximation) que le diazote n'est pas soluble dans l'éther. Lorsque l'équilibre est établi et qu'il reste de l'éther dans la bouteille, on a donc deux phases en équilibre :

• une phase liquide constituée essentiellement d'éther dont le potentiel chimique peut être considéré comme indépendant de la pression.

• une phase gaz, mélange d'éther et de diazote.

Jusqu'ici, nous n'avons étudié que des corps purs. La description du mélange de plusieurs corps pur est développée au chapitre VII. Un modèle simple existe pour décrire un mélange de gaz parfaits, que l'on appelle **mélange idéal** et pour lequel le potentiel chimique d'un constituant i dans le mélange gazeux s'écrit :

$$\mu_i^{mol} = \mu_i^{\oplus}(T) + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^o}\right)$$

où $\mu_i^{\oplus}(T)$ est le potentiel chimique standard et p_i la pression partielle du constituant i. Cette dernière est définie par la relation :

$$p_i V = n_i RT$$

où n_i est le nombre de moles du constituant i. La somme des pressions partielles est donc égale à la pression totale p.

Si on suppose que le mélange gazeux éther/diazote est un mélange de gaz parfaits, on peut appliquer la relation précédente. On note de plus p_s la pression partielle de l'éther dans la phase gaz (c'est la **pression de vapeur saturante**). Cette pression partielle est nécessairement inférieure à la pression totale, égale par exemple à 1 bar.

L'éther passe librement d'une phase à l'autre. Il faut donc traduire cet équilibre osmotique par l'égalité des potentiels chimiques de l'éther dans les deux phases, soit :

$$\mu_{éther,gaz}^{mol}(T,p_s) = \mu_{éther,liq}^{*,mol}(T,p) \approx \mu_{éther,liq}^{\oplus}(T)$$

Traduisons que le mélange gazeux est idéal :

$$\mu^{mol}_{éther,gaz}(T,p_s) = \mu^{\oplus}_{éther,gaz}(T) + RT\ln\left(\frac{p_s}{p^o}\right)$$

et on doit écrire :

$$\mu^{\oplus}_{éther,gaz}(T) + RT\ln\left(\frac{p_s}{p^o}\right) = \mu^{\oplus}_{éther,liq}(T)$$

On écrirait la même égalité pour trouver à quelle pression (inférieure à 1 bar) a lieu la transition liquide-gaz de l'éther corps pur. Dans les deux cas, on obtient la même fonction de T. La courbe $p_s(T)$ s'interprète donc de deux façons :

- c'est la ligne de transition liquide-gaz de l'éther corps pur.
- c'est la pression de vapeur saturante de l'éther en fonction de T.

Ainsi, l'éther bout à 34,5°C à pression atmosphérique et possède donc une pression de vapeur saturante importante à température ambiante (de l'ordre de 0,6 bar). On dit que l'éther est un produit **volatil**.

Dans une vapeur sèche, la pression partielle du corps est inférieure à la pression de vapeur saturante et il ne reste plus de liquide (ou de solide) en équilibre avec la vapeur.

3) taux d'humidité de l'air :

Le même raisonnement s'applique à l'eau présente dans l'air. Si la phase vapeur est en équilibre avec de l'eau liquide ou solide, l'air est saturé en eau et la pression partielle d'eau dans l'air est égale à la pression de vapeur saturante à la température T considérée. On dit que l'**humidité relative** est alors de 100%. De manière générale, on définit cette quantité (encore appelée degré hygroscopique, *HR*) par le rapport :

$$HR = \frac{p_{eau}}{p_s(T)}$$

où p_{eau} est la pression partielle d'eau dans l'air et $p_s(T)$ est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T.

***Exercice 6** : vous êtes au ski, le temps est calme et on peut supposer que la neige est en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère. Quel est le taux d'humidité de l'air ?*

On notera que l'air peut être très sec mais être néanmoins saturé en eau (si la température est faible). Pour cette raison, le taux d'humidité de l'air est surtout une donnée importante dans les pays chauds.

Chapitre V : TRANSFORMATIONS DE SYSTEMES FERMES

I - Définitions :

1) Transformation infinitésimale :

Rappelons qu'on nomme transformation l'évolution d'un système d'un état d'équilibre à un autre. Lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches, on parle de transformation **infinitésimale**.

2) Transformation quasi-statique :

En général, un système se trouve donc hors d'équilibre pendant une transformation. Certaines variables d'état comme la température, la pression, le potentiel chimique ou l'entropie ne sont alors plus définies. Pour ces variables, seul un bilan global (dans lequel on compare les valeurs au départ et à l'arrivée) sera alors possible. Il se peut néanmoins que l'on effectue la transformation très lentement, de telle manière que le système reste à chaque instant infiniment proche d'un état d'équilibre (contraint ou naturel). On parle alors de transformation **quasi-statique**. On peut alors définir à tout moment de la transformation l'ensemble des grandeurs d'état.

Une transformation infinitésimale est, par définition, toujours quasi-statique. De plus, une transformation quasi-statique peut toujours se décomposer en une succession de transformations infinitésimales.

3) Transformation réversible :

On dit qu'une transformation est **réversible** si la transformation repassant par la même suite d'états d'équilibre, mais en sens inverse, est également possible. Une transformation réversible est donc nécessairement quasi-statique mais l'inverse n'est pas vrai.

4) Transformations adiabatique et isentropique :

D'autres définitions sont traditionnelles. Une transformation **adiabatique** est une transformation qui s'effectue sans transfert de chaleur. Ceux-ci étant lents, une transformation adiabatique est en général rapide et donc irréversible. On peut néanmoins concevoir une transformation adiabatique et réversible. Nous verrons dans ce chapitre qu'il s'agit d'une transformation **isentropique** (qui s'effectue à entropie constante).

5) Transformations isotherme, isobare et isochore :

On appelle transformation **isotherme**, une transformation au cours de laquelle la température est constamment définie et constante. De même, une transformation **isobare** est

une transformation au cours de laquelle la pression est constamment définie et constante. Une transformation isotherme ou isobare est donc nécessairement quasi-statique. Une transformation **isochore** s'effectue à volume constant. Elle n'est pas nécessairement quasi-statique, le volume étant défini même hors d'équilibre.

6) Transformations monotherme, monobare, ditherme et cyclique :

Une transformation **monotherme** est une transformation au cours de laquelle le système est en contact avec une seule source de chaleur. Il n'est pas garanti que la température soit définie au cours de la transformation même si elle est égale à celle de la source pour les états d'équilibre initial et final. Une transformation **monobare** est une transformation au cours de laquelle le système est en contact avec un seul réservoir de volume qui impose sa pression au début et à la fin. On peut généraliser ces définitions au cas de plusieurs sources. Par exemple, le système est successivement en contact avec deux sources de chaleur au cours d'une transformation **ditherme**.

Enfin, une transformation est **cyclique** si les états d'équilibre initial et final sont identiques.

II - Comment analyser une transformation :

De manière générale, une transformation est provoquée soit par la levée (au moins partielle) d'une contrainte interne, soit par des échanges avec le milieu extérieur, soit par les deux à la fois. Il est donc important de revenir sur la nature des échanges entre un système et le milieu extérieur.

1) Bilan général des échanges d'énergie :

Nous avons vu au chapitre I que ces échanges d'énergie peuvent prendre différentes formes. Ainsi, nous avons énuméré trois façons indépendantes, pour un corps pur, d'échanger de l'énergie avec l'environnement :

- l'échange de matière (à V et S constants)
- l'échange de travail (à N et S constants)
- l'échange de chaleur qui s'effectue à volume et nombre d'atomes constants

De manière générale, on peut donc écrire la variation de l'énergie interne au cours d'une transformation quelconque :

$$\Delta U = Q + W + \Phi$$

Ceci constitue l'énoncé général de ce que l'on a appelé au XIXème siècle le « premier principe de la thermodynamique » qui ne fait que traduire le postulat de la conservation de l'énergie. Le dernier terme Φ, appelé « travail chimique » correspond à l'échange de matière. Il est nul dans le cas d'un système fermé, pour lequel on peut écrire :

$$\Delta U = Q + W$$

2) Echange de travail mécanique :

Le terme W est en général facile à évaluer lorsqu'il s'agit, pour un système simple, du travail des forces de pression. Ainsi, si la pression extérieure est constante et égale à p_0, le travail reçu par le système s'écrit :

$$W = -p_0 \Delta V$$

Rappelons qu'il s'agit d'une quantité algébrique, par convention positive lorsque le travail est effectivement reçu par le système ou négative lorsqu'il est donné par le système.
Si la pression du milieu extérieur est connue mais variable au cours de la transformation, on calculera l'intégrale :

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p_0 dV$$

Exercice 1 :

On considère une transformation quasi-statique isotherme, à la température T, d'une mole de gaz parfait au cours de laquelle le volume de ce système passe de V_1 à V_2. La pression initiale est notée p_1, la pression finale p_2.
1) Quelle est la pression du système lorsque le volume du gaz est V ?
2) Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur.
3) Comparer ce résultat avec celui obtenu si l'on modifie brutalement la pression du milieu extérieur de p_1 à p_2.

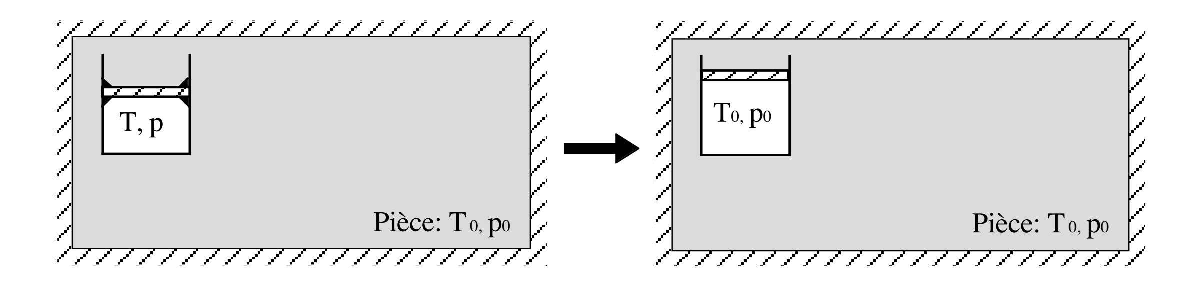
---

3) Echange de chaleur :

Il est beaucoup moins évident de calculer directement un échange de chaleur. Très souvent, on l'obtiendra par différence, une fois connue la variation d'énergie interne :

$$Q = \Delta U - W$$

Précisons cependant les choses dans le cas où le système est en contact avec une source (qui impose sa température et sa pression). Nous avons discuté une situation de ce type au chapitre III (voir exercice 4). Le schéma de l'expérience est le suivant :



Rappelons qu'il est alors facile de calculer la variation d'entropie de la source, dont les paramètres de champ sont supposés rester constants. L'échange de matière entre le système et la source étant exclu, nous avons trouvé :

$$\Delta S_E = \frac{-\Delta U - p_0 \Delta V}{T_0} = \frac{-\Delta U + W}{T_0} = \frac{-Q}{T_0}$$

et la quantité de chaleur reçue par le système s'écrit donc :

$$Q = -T_0 \Delta S_E$$

Toutefois, il est en général impossible de faire intervenir directement la variation d'entropie du système. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la transformation résultant pour le système total de la levée d'une contrainte interne, l'entropie de ce système total isolé augmente et :

$$\Delta S + \Delta S_E > 0$$

soit :

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} > 0$$

On trouve ainsi **l'inégalité de Clausius** : $\boxed{\Delta S > \frac{Q}{T_0}}$, qui a joué un grand rôle au XIXème siècle (voir chapitre VIII).

4) Limite de la transformation réversible :

L'exemple précédent va nous permettre de revenir sur la notion de transformation réversible. Par définition, la transformation inverse doit être possible. Si l'on raisonne sur le système total isolé, on doit écrire pour la transformation initiale $\Delta S_{tot} \geq 0$, et donc pour la transformation inverse $-\Delta S_{tot} \geq 0$. La condition de réversibilité est alors :

$$\Delta S_{tot} = 0$$

En pratique, cette condition signifie que l'entropie S_{tot} reste constante et qu'il ne se passe rien quand on supprime la contrainte interne dans le système total. Pour que cette condition soit réalisée, il fallait préparer le système en imposant au départ les conditions de réversibilité :

$$T = T_0 \text{ et } p = p_0$$

Nous retiendrons :

Dans le cas d'une transformation réversible, le système est non seulement à chaque instant proche d'un état d'équilibre mais se trouve aussi à tout moment en équilibre (thermique, mécanique et éventuellement osmotique, selon les conditions aux limites) avec son environnement.

Dans le cas réversible, les inégalités précédentes deviennent des égalités et on retrouve **l'égalité de Clausius** (car $T = T_0$) :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{Q}{T}$$

Dans le cas présent, il ne se passe plus rien dans la limite réversible. En général, la notion de transformation réversible n'est qu'un concept, et l'on ne peut que tendre vers la réversibilité sans jamais pouvoir l'atteindre.

Citons cependant pour terminer le cas très particulier d'un changement de phase, en un point d'une ligne de transition où les deux phases coexistent. La quantité de chaleur échangée pour une mole est alors la chaleur latente, et l'on peut considérer que la transformation, qui se fait à T et p constantes, est réversible. De fait, on a :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = L - T\Delta S = 0$$

soit :

$$\Delta S = \frac{L}{T} = \frac{Q}{T}$$

5) Cas des transformations quasi-statiques :

Lors d'une transformation quasi-statique, le système reste, à tout instant, au voisinage d'un état d'équilibre. On peut donc alors faire un bilan détaillé, pour chaque étape élémentaire de la transformation, où toutes les grandeurs d'état sont définies. On aura ainsi :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

où l'égalité est obtenue dans le cas réversible (dans ce cas $T_0 = T$, température du système). Il faut noter que la relation :

$$dS > \frac{\delta Q}{T_0}$$

n'a aucun sens dans le cas d'une transformation quelconque, car *dS* n'est pas définie au cours de la transformation !

III - Quelques exemples :

Nous décrirons dans ce paragraphe quelques exemples de transformations.

1) Transformation adiabatique (Q = 0) d'un gaz parfait :

L'échange de chaleur étant nul par définition, on a :

$$\Delta U = W$$

Pour faire le bilan énergétique de la transformation, il devient équivalent d'estimer W ou la variation d'énergie interne.

Supposons par exemple que C_V (et donc C_p, du fait de la relation de Mayer valable pour tous les gaz parfaits) est indépendante de T dans le domaine de température considéré. Alors (avec $\gamma = c_p/c_v$) :

$$\Delta U = Nc_V(T_2 - T_1) = \frac{Nk_B}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} = W$$

Ce résultat est bien sûr valable, que la transformation soit réversible ou non.

2) Transformation isentropique d'un gaz parfait :

Si la transformation précédente est de plus réversible, l'égalité de Clausius impose **ΔS = 0** : **une transformation adiabatique réversible est isentropique**.

La stratégie est alors de rappeler l'information pertinente concernant l'état d'équilibre pour analyser la transformation. Ainsi, pour un gaz parfait dont les capacités calorifiques peuvent être considérées comme constantes, on a :

$$\Delta S = S(T,V,N) - S(T_0,V_0,N) = Nk_B\, ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + Nc_V\, ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Si l'on écrit S = cste (ou ΔS = 0), on tire :

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^{k_B}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c_V} = 1$$

ou encore : $(V)^{k_B}(T)^{c_V} = cste$

On peut réécrire cette égalité sous plusieurs formes complémentaires mais équivalentes en utilisant :

$$c_V(\gamma - 1) = k_B \qquad \text{et} \qquad pV = Nk_BT$$

on obtient :

$$(V)^{\gamma - 1}T = cste \qquad \text{et} \qquad (p)^{1-\gamma}T^{\gamma} = cste \qquad \text{et} \qquad pV^{\gamma} = cste$$

Ces relations (et en particulier la dernière) sont connues sous le nom de **lois de Laplace**.

3) Transformation isotherme quasi-statique d'un gaz parfait :

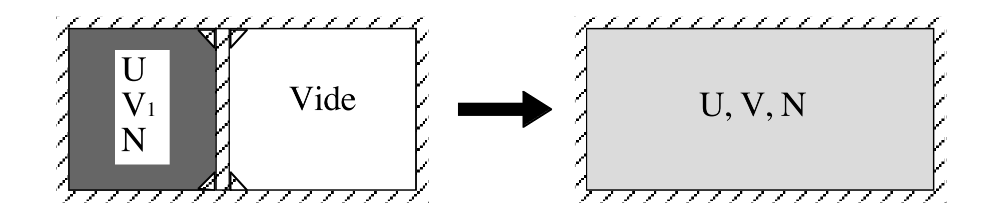
Pour un système fermé (N = cste), l'énergie interne d'un gaz parfait ne varie pas si T ne varie pas (par exemple $U = \frac{3}{2}Nk_BT$ dans le cas monoatomique). On a donc ici ΔU = 0, soit : W = -Q. De plus, la température ne changeant pas : $pV = Nk_BT = cste$ au cours de la transformation.

On a alors, si le volume passe de V_1 à V_2 au cours de la transformation :

$$W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -Nk_BT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -Nk_BT\,ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

4) Transformation de Joule Gay-Lussac :

Rappelons que l'expérience consiste à enfermer un gaz dans le compartiment de gauche d'un système à deux compartiments, le compartiment de droite étant vide. On provoque la transformation en supprimant la paroi interne à un instant donné. La transformation est donc par nature irréversible, ce qui n'empêche en rien son analyse.



Deux protocoles expérimentaux sont possibles, suivant que le système (constitué de l'ensemble des deux compartiments) est isolé du milieu extérieur, ou au contraire en contact thermique avec son environnement. Nous décrirons successivement les deux cas.

a) cas du système isolé :

On a (le système étant isolé) $\Delta U = 0$. De plus, le volume du système (l'ensemble des deux compartiments) ne varie pas et donc $W = 0$. Finalement, on a donc $Q = 0$.

Ce bilan général étant fait, la suite du raisonnement dépend de la nature du système, c'est à dire des caractéristiques de ses états d'équilibre.

Supposons par exemple que le gaz soit un gaz parfait. Dans ce cas, $\Delta U = 0$ impose $T =$ cste, et donc $pV =$ cste. Si le volume du compartiment de gauche était initialement $V_1<V$ (V volume final occupé par le gaz), la pression passe de p_1 à p_2, avec :

$$p_1V_1 = p_2V$$

Connaissant l'état initial, on peut ainsi calculer toutes les caractéristiques de l'état d'équilibre final, par exemple, la variation d'entropie entre les états d'équilibre initial et final :

$$\Delta S = S(U,V,N) - S(U,V_1,N) = Nk_B\,ln\left(\frac{V}{V_1}\right)$$

On voit que l'entropie augmente, puisque $V_1<V$, en accord avec le théorème d'extremum.

b) transformation monotherme :

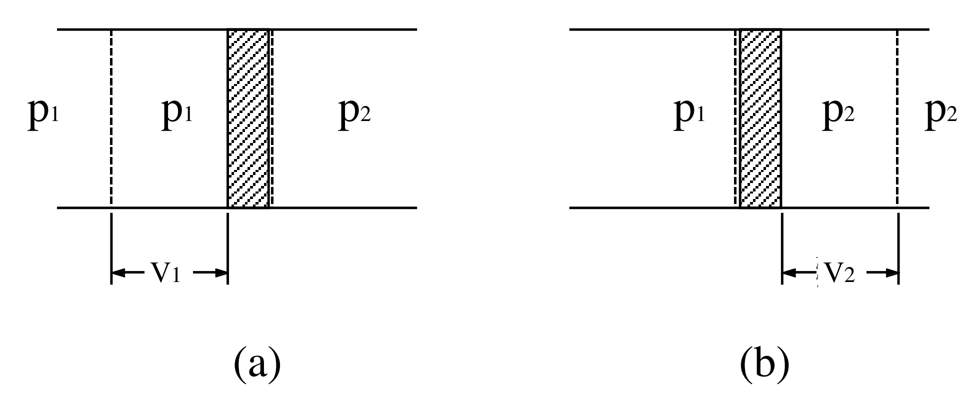
On suppose maintenant que $T_i = T_f = T$ est imposé par le milieu extérieur (même si la température du système n'est pas définie au cours de la transformation). Cette remarque permet, dans le cas général, de calculer la variation d'énergie interne résultante (le travail échangé est encore nul et ΔU sera identifiable à Q, quantité de chaleur reçue par le système).

Faisons le bilan pour un gaz parfait. T = cste impose dans ce cas ΔU = 0. On retombe dans une situation analogue à celle du (a). Toutefois, ceci n'est vrai que pour un gaz parfait. Un autre résultat serait possible si un autre type de gaz était enfermé dans le récipient.

5) Transformation de Joule-Kelvin :

Une détente de Joule-Kelvin est une détente irréversible d'un fluide à travers un milieu poreux. Ce dispositif est fréquemment utilisé comme dernier étage pour la liquéfaction de certains gaz (procédé Linde).

Le gaz est introduit dans la partie gauche de la conduite à la pression p_1. Il ressort dans la



partie droite à la pression p_2. On fait le bilan sur une tranche de gaz qui contient N atomes et qui occupait le volume V_1 du côté gauche, et se retrouvant dans le volume V_2 du côté droit. On considère que la transformation est assez rapide pour être adiabatique.

Comme d'habitude, l'analyse débute par un bilan énergétique, c'est à dire du travail échangé (puisque Q = 0). Le reste du gaz, à gauche et à droite fixe la pression et agit donc comme deux pistons qui se déplaceraient au cours de la transformation. Le travail reçu par le système est donc :

$$W = -p_1 \Delta V_{gauche} - p_2 \Delta V_{droite} = -p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0)$$

soit :

$$W = \Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

et donc :

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

De manière générale, l'enthalpie est la même pour les états initial et final ($H_1 = H_2$).

• Pour continuer, il faut préciser la nature du système. S'il s'agit d'un gaz parfait, la condition précédente, appliquée à un système fermé, implique que T ne change pas (par exemple $H = \frac{5}{2} N k_B T$ pour un gaz parfait monoatomique) :

Dans une détente de Joule-Kelvin,
la température d'un gaz parfait ne change pas.

• Pour un gaz réel, le résultat sera différent, si la température initiale est T_1, la température finale T_2 sera donnée par :

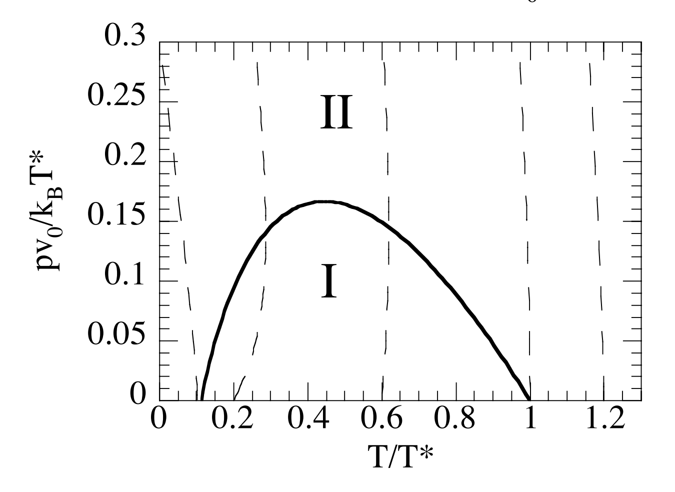
$$H(T_1, p_1, N) = H(T_2, p_2, N) \qquad \text{ou} \qquad h_N(T_1, p_1) = h_N(T_2, p_2)$$

équation qui permet de calculer T_2 en fonction de T_1, p_1 et p_2.

Ainsi, le gaz réel déjà discuté lors de la détente de Joule Gay-Lussac correspond à :

$$h_N(T, v_N) = \frac{5}{2} k_B T - \frac{2K}{v_N} + \frac{k_B T v_0}{v_N - v_0}$$

Il est plus difficile de trouver analytiquement $h_N(T, p)$. Toutefois, une résolution numérique est possible. Le résultat est le suivant (on a posé $k_B T^* = \dfrac{2K}{v_0}$) :



Les lignes pointillées sur le graphique ci-dessus correspondent à des « chemins » où l'enthalpie est constante. Ainsi, ce graphique permet de distinguer deux zones dans le plan (T, p). Dans la zone I, on montre que la détente conduit à un refroidissement du fluide. Dans la zone II, celle-ci produit au contraire un réchauffement. La ligne continue donne l'ensemble des points où la température ne change pas. On appelle ces points, **points d'inversion**. Donc, si l'on veut utiliser la détente de Joule-Kelvin pour refroidir et éventuellement liquifier un gaz, il faut démarrer dans la zone I, pour $T < T^*$. La température T^* est en général inférieure à la température ambiante, il faut donc pré-refroidir le fluide avant d'effectuer la détente.

***Exercice 2** :*

Faire le bilan de la détente de Joule-Kelvin pour un gaz dont l'entropie s'écrit :

$$S(U,V,N) = Nk_B \ln\left(\frac{V - Nv_0}{N}\right) + \frac{3Nk_B}{2} \ln\left(\frac{U}{N}\right) + f(N)$$

6) Lois de Joule :

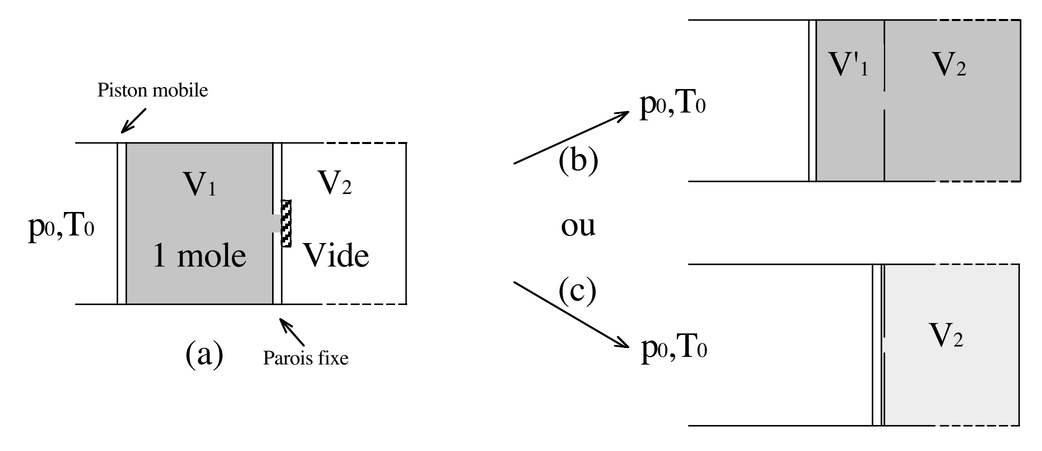
Les paragraphes précédents ont montré que, pour un gaz parfait, la température ne changeait pas lors d'une transformation de Joule Gay-Lussac et de Joule-Kelvin. Historiquement, ceci a donné lieu aux « deux lois de Joule » qui s'énoncent de la façon suivante :

* première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait, normalisée par atome ou par mole, ne dépend que de la température.

* deuxième loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait, normalisée par atome ou par mole, ne dépend que de la température.

On peut montrer qu'un gaz obéissant aux **deux** lois de Joule est nécessairement un gaz parfait.

***Exercice 3** : On étudie le dispositif suivant :*



Une mole de gaz parfait est initialement introduite dans le volume V_1. On provoque la transformation en ouvrant la communication entre les deux compartiments. Suivant les valeurs de V_2/V_1, l'état d'équilibre final est (b) ou (c). On suppose que toutes les parois permettent des échanges de chaleur (parois diathermales).

1) Calculer le volume final du compartiment 1 dans le cas (b).

2) Calculer la pression finale du gaz dans le cas (c).

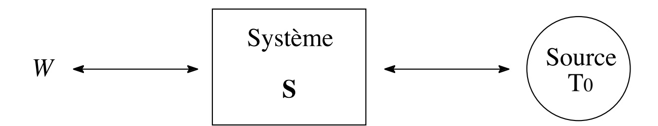
3) On fait varier V_2 entre 0 et l'infini. Comment varie le volume final du compartiment 1 et la pression finale du gaz en fonction de V_2 ?

Chapitre VI : INTRODUCTION A L'ETUDE DES MACHINES THERMIQUES

Ce chapitre sera plus particulièrement consacré aux machines thermiques. Le but premier est alors de fournir du travail au milieu extérieur (W < 0 avec la convention de signe habituelle) et de comprendre comment optimiser cette production. D'autres dispositifs, comme les réfrigérateurs ou les pompes à chaleur, fonctionnent comme des récepteurs et consomment du travail (W > 0). On cherche alors à optimiser leur efficacité. En pratique, le fonctionnement de ces systèmes repose sur le contrôle des échanges de chaleur avec une ou plusieurs (souvent deux) sources. On doit donc revenir sur l'étude des transformations monothermes, puis dithermes, en s'intéressant plus particulièrement à des transformations cycliques (qui permettent à la machine de fonctionner plusieurs fois).

I - Transformations monothermes :

Le schéma de l'expérience est le suivant :



On note W et Q, le travail et la chaleur reçus par le système (ces quantités sont algébriques et l'on utilise la convention de signe habituelle). T_0 est la température de la source. Dans un premier temps, la transformation n'est pas nécessairement cyclique. On compare les bilans, pour les mêmes états initial et final, d'une transformation irréversible et réversible.

Soient ΔU et ΔS les variations d'énergie interne et d'entropie entre l'état final et initial. On a :

$$\Delta U = W + Q = W_{rev} + Q_{rev}$$

Ainsi, seules les quantités W et Q dépendent du type de transformation (irréversible ou réversible) effectué.

De plus,

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T_0} > \frac{Q}{T_0}$$

donc :

$$Q < Q_{rev} \text{ et } W > W_{rev}$$

Le travail **reçu** est donc minimal dans le cas réversible. S'il s'agit de fournir du travail, on veut que W soit le plus négatif possible. Le *fonctionnement optimum* correspond donc au cas *réversible*. Dans ce cas, on a :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

d'où :

$$\Delta U = W_{rev} + T\Delta S$$

Ceci implique :

$$W_{rev} = \Delta U - T\Delta S = \Delta F$$

On conclut donc que travail réversible et variation d'énergie libre représentent ici la même quantité. C'est la raison pour laquelle la fonction d'état F est appelée énergie libre.
Dans le cas où l'on travaille à température et pression constantes, une partie de W_{rev} est utilisée pour déplacer le piston. Le reste constitue ce qu'on peut appeler le « travail utile », que l'on note en général W^*. Connaissant l'expression du travail mécanique ($-p\Delta V$), on a donc :

$$W_{rev} = W^*_{rev} - p\Delta V$$

ce qui implique :

$$W^*_{rev} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \Delta G$$

Dans le cas d'une transformation monotherme réversible, on peut donc identifier W^* à la variation d'enthalpie libre ΔG.

Exercice 1 :

On se place dans le cas d'une transformation monotherme cyclique.

Montrer que le bilan conduit à $Q < 0$ *et* $W > 0$.

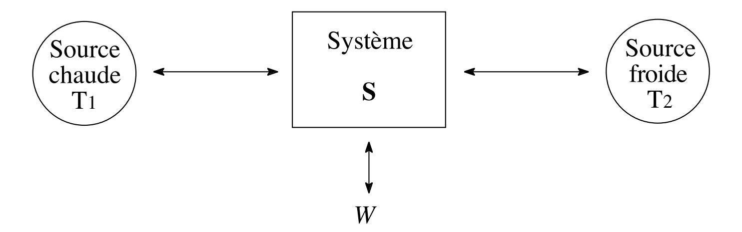
On retiendra donc qu'il est impossible de fournir du travail au milieu extérieur (ce qui correspondrait à $W < 0$) au cours d'un cycle monotherme.

Une machine qui fonctionne suivant un cycle monotherme ne peut produire du travail.

II - Transformations dithermes, cycles dithermes :

Supposons maintenant que le système est successivement en contact avec deux sources de chaleur (de température T_1 et T_2) au cours de la transformation. Par convention, on prendra T_1 (température de la source chaude) supérieure à T_2 (température de la source froide).

Le schéma de l'expérience est le suivant :



Le bilan s'écrit maintenant :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 \text{ et } \Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

l'égalité étant réalisée dans le cas réversible.

Dans la suite, nous discuterons essentiellement le cas des transformations dithermes cycliques, pour lesquelles ces deux relations deviennent :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \text{ et } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

1) Cycle ditherme moteur :

Le cas du cycle moteur (qui produit du travail) correspond à $W < 0$, donc à $Q_1 + Q_2 > 0$. Posons alors $Q_1 = -Q_2 + q$. On tire :

$$q > 0 \text{ et } Q_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{q}{T_1} \leq 0$$

ce qui implique :

$$Q_2 < 0 \text{ et } Q_1 > 0$$

Le transfert de chaleur Q_1 se fait de la source chaude vers le système. Celui-ci en redonne une partie ($-Q_2$) à la source froide. On peut dire que l'énergie puisée dans la source chaude n'est que partiellement transformée en travail, puisqu'il faut accepter d'en redonner une partie à la source froide. Ceci est obligatoire puisqu'un cycle monotherme ne peut pas fournir de travail. Cette subtilité a été à l'origine de l'énoncé du « deuxième principe de la thermodynamique » par Clausius, au XIXème siècle (voir chapitre VIII). De ce fait, le rendement de la machine que l'on définit par : ce que l'on récupère ($-W$), divisé par ce que l'on fournit (Q_1), est nécessairement inférieur à 1 :

$$r = \frac{|W|}{Q_1} = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Il atteint une valeur maximale quand Q_2 est le moins négatif possible (c'est-à-dire maximum), soit, dans le cas où l'égalité $\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$ est réalisée. Le *rendement optimum* est donc réalisé dans le cas où le cycle est *réversible*. Les deux égalités précédentes impliquent alors :

$$r_{rev}=\frac{T_1-T_2}{T_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

On trouve ainsi que le rendement optimum ne dépend que du rapport des températures des deux sources.

Pour optimiser le rendement d'une machine thermique, il faut donc s'approcher autant que possible d'un fonctionnement réversible, et pour le fonctionnement ditherme réversible faire que le rapport T_2/T_1 soit le plus faible possible.

2) Cycle ditherme récepteur :

Le même type de discussion est possible dans le cas récepteur ($W > 0$). On a maintenant $Q_1+Q_2<0$ qui, associée à l'inégalité de Clausius, permet d'envisager trois cas :

- a) $Q_1<0$ et $Q_2<0$
- b) $Q_1>0$ et $Q_2<0$
- c) $Q_1<0$ et $Q_2>0$

Dans le premier cas, le système chauffe à la fois la source chaude et la source froide. Le deuxième cas correspond à un transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide. Ces deux situations n'ont pas de réel intérêt industriel. Par contre, dans le dernier cas, on refroidit la source froide et on réchauffe la source chaude. C'est le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur ou d'une pompe à chaleur. Pour optimiser leur fonctionnement, on définit l'efficacité (ce que l'on récupère divisé par ce que l'on fournit). Soit :

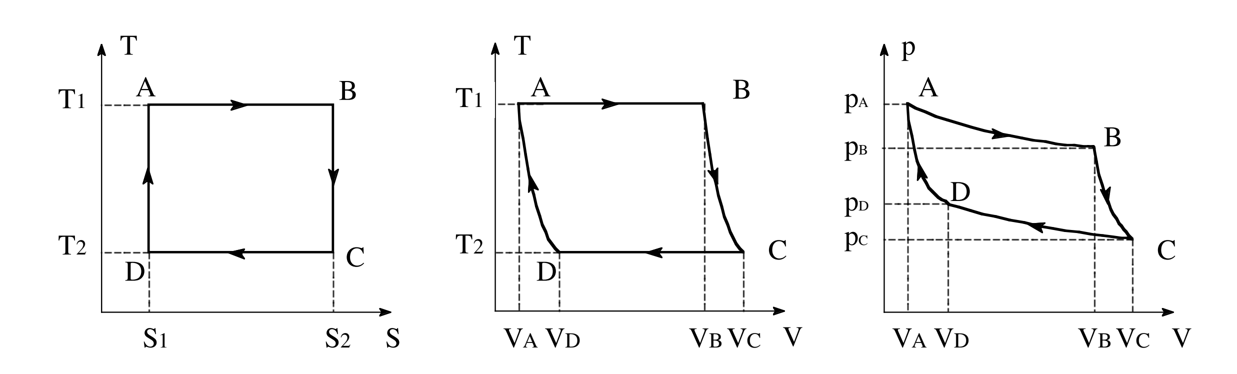
- pour une pompe à chaleur : $e=-\frac{Q_1}{W}$. On trouve alors $e\le e_{rev}=\frac{T_1}{T_1-T_2}$.
- pour un réfrigérateur : $e=\frac{Q_2}{W}$. On trouve alors $e\le e_{rev}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$.

Dans les deux cas, le fonctionnement optimum est obtenu dans le cas réversible et l'efficacité augmente quand la différence T_1-T_2 diminue (quand on ne veut pas créer un gradient trop fort entre les deux sources).

III - Cycle de Carnot :

La discussion précédente montre l'intérêt d'un cycle ditherme réversible. Nous allons montrer qu'il n'existe qu'un seul cycle ditherme réversible, appelé **cycle de Carnot**.

Nous avons vu qu'un échange de chaleur n'était réversible que si la température du système était égale à celle de la source. Lorsque l'échange avec la source chaude se produit, la température du système doit donc être égale à T_1. Cette étape sera donc une transformation **isotherme**. De même, l'échange avec la source froide doit correspondre à une transformation **isotherme** où la température du système est T_2. Entre les deux, la température du système doit changer pour passer de T_1 à T_2 (ou de T_2 à T_1). Aucun échange de chaleur n'est alors possible si l'on veut assurer la réversibilité : ces deux étapes seront nécessairement des adiabatiques réversibles, c'est-à-dire des transformations **isentropiques**. L'ensemble de ces quatre transformations constitue le cycle de Carnot. Il est possible de le représenter en utilisant différents diagrammes (à ne pas confondre avec des diagrammes d'état, les deux variables portées sur les axes pouvant être des variables conjuguées) :



Le diagramme (V, p) est en général appelé **diagramme de Clapeyron**. Les points A, B, C et D correspondent à quatre états d'équilibre du système qui sont liés par les quatre transformations (deux isothermes et deux adiabatiques) que nous venons de décrire.

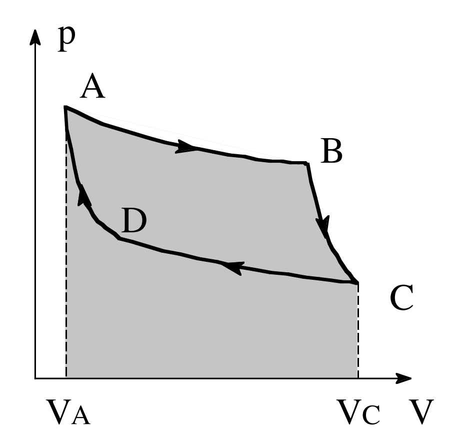
IV - Comment analyser un cycle :

1) Travail échangé et diagramme de Clapeyron :

Prenons l'exemple du cycle de Carnot que nous choisissons de parcourir dans le sens des aiguilles d'une montre. Estimons le travail reçu par le système au cours du cycle. Pour ce cycle réversible la pression du système est constamment égale à celle du milieu extérieur et, pour les deux premières étapes :

$$W_{AC} = -\int_{V_A}^{V_C} pdV$$

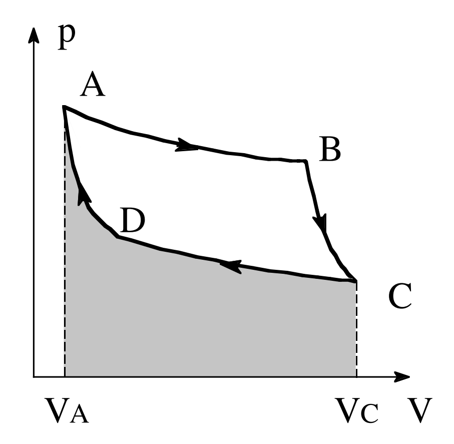
W_{AC} est l'opposé de l'aire (ici positive) sous la courbe entre A et C, dans le diagramme de Clapeyron, soit $W_{AC} < 0$:



De même, le travail échangé au cours des deux dernières étapes du cycle est :

$$W_{CA} = -\int_{V_C}^{V_A} pdV$$

C'est l'opposé de l'aire (ici négative) sous la courbe entre C et A, dans le diagramme de Clapeyron, soit $W_{CA} > 0$:



Globalement, on a, pour l'ensemble du cycle :

$$W = -\oint_{cycle} pdV$$

C'est *l'opposé de l'aire algébrique* du cycle ABCDA. Donc W < 0 si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre (cycle moteur) car dans ce cas $W_{AC} < W_{CA}$. De même, le cycle est récepteur s'il est décrit dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Ce résultat, démontré avec l'exemple du cycle de Carnot, est général à tous les cycles. On notera que

l'intégrale ci-dessus permet de calculer le travail (algébrique) reçu au cours du cycle, même si ce n'est pas forcément la façon la plus simple de faire ce calcul.

2) Bilan pour le cycle de Carnot, cas du gaz parfait :

Pour montrer comment procéder en pratique, reprenons l'exemple du cycle de Carnot, le système étant un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont supposées indépendantes de T. Il faut noter que le rendement (ici indépendant de la nature du système) est connu avant d'effectuer ce bilan.

Deux des quatre transformations étant adiabatiques, le plus rapide est de calculer la chaleur reçue par le système au cours des transformations isothermes. Pour ceci, on utilisera le résultat du III.3 du chapitre précédent, qui implique :

$$Q_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \text{ et } Q_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

De plus, les transformations BC et DA étant adiabatiques, on applique les lois de Laplace (voir III.2 du chapitre précédent) :

$$V_C^{\gamma-1}T_2 = V_B^{\gamma-1}T_1 \text{ et } V_D^{\gamma-1}T_2 = V_A^{\gamma-1}T_1$$

Ce qui implique :

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

et :

$$\frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement du cycle s'écrit donc :

$$r = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

On retrouve la formule générale pour un cycle ditherme réversible. Notons que le travail (algébrique) reçu au cours du cycle découle du calcul précédent en écrivant :

$$W = -Q_{AB} - Q_{CD} = -nR(T_1 - T_2)\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0$$

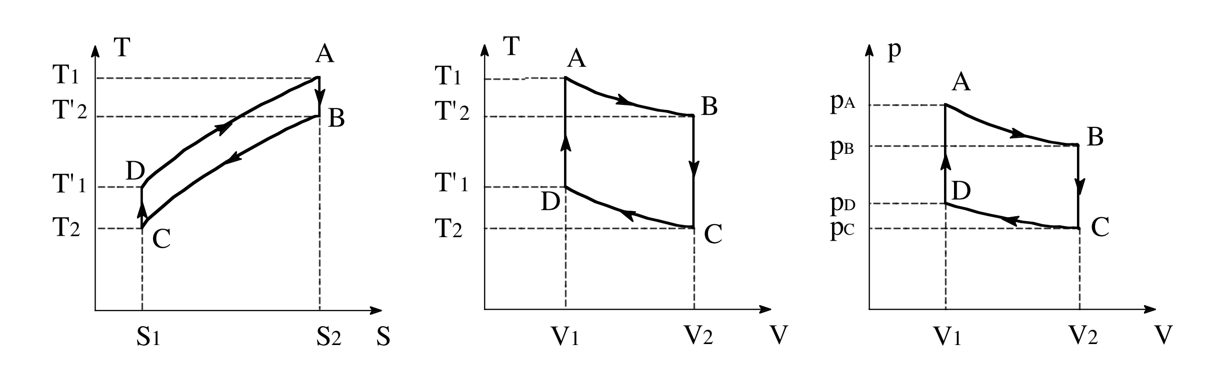
Une fois choisies les températures T_1 et T_2, l'expérimentateur choisit librement le rapport V_B/V_A (voir diagramme ci-dessus dans le plan (V, T)) et W dépend de ce paramètre, sans que le rendement du cycle en soit affecté.

Plus généralement, on retiendra que le rendement du cycle de Carnot ne dépend pas du système ou des détails du cycle effectué (pourvu qu'il se compose de deux adiabatiques et de

deux isothermes réversibles). Il en serait de même de l'efficacité pour des cycles de Carnot récepteurs. On peut ainsi envisager des cycles avec changement d'état. Ainsi, le moteur d'un réfrigérateur fonctionne avec un cycle où intervient une transition liquide-gaz. Même si l'analyse est plus complexe, le principe de l'étude de ce type de cycles serait le même.

3) Un autre exemple, le cycle d'Otto :

Traitons à titre d'exemple un autre cycle, dit cycle d'Otto, qui décrit en première approximation le fonctionnement du moteur à essence. Les représentations dans les trois plans déjà présentés pour le cycle de Carnot sont les suivantes (cas d'un cycle moteur) :



Il se compose de deux transformations isochores (BC et DA) et de deux transformations adiabatiques (AB et CD) que l'on supposera réversibles. Notons que l'ensemble du cycle ne peut être réversible (c'est un cycle ditherme qui n'est pas un cycle de Carnot). Ainsi, l'échange avec les sources ne se fait pas à température constante : en plus des températures T_1 et T_2 des deux sources, il faut définir deux autres températures T'_1 et T'_2 qui correspondent respectivement aux points D et B.

Pour un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont supposées indépendantes de T, on a (branches adiabatiques réversibles) :

$$V_2^{\gamma-1} T_2 = V_1^{\gamma-1} T_1' \qquad \text{et} \qquad V_1^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2'$$

De plus, le travail reçu est nul sur les branches BC et DA qui s'effectuent à volume constant, et :

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_V^{mol}(T_2 - T_2') \qquad \text{et} \qquad Q_{DA} = \Delta U_{DA} = nC_V^{mol}(T_1 - T_1')$$

Ces différentes relations permettent de calculer le rendement en utilisant :

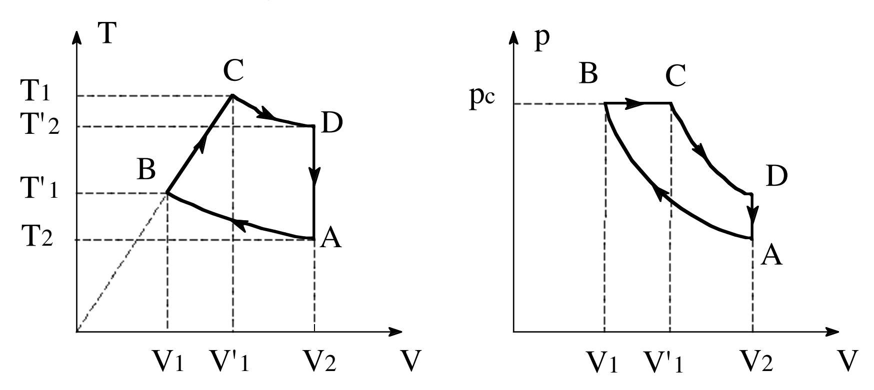
$$r = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{DA}}$$

***Exercice 2** : Terminer le calcul et montrer que* $r = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$.

On trouve ainsi que le rendement augmente quand le taux de compression du moteur V_2/V_1 augmente. C'est pour cette raison que l'on utilise du super au lieu de l'essence ordinaire : on peut atteindre des taux de compression élevés sans provoquer d'auto-allumage du mélange explosif.

On pourrait vérifier que le rendement ci-dessus est inférieur au rendement du cycle de Carnot. C'est logique puisque le cycle d'Otto est en partie irréversible. Pour le rendre réversible, il faudrait disposer d'une infinité de sources de chaleur et ainsi réaliser réversiblement les étapes isochores. Ce serait alors un cycle réversible mais pas ditherme. Notons que le calcul de Q_{BC} et Q_{AB} n'en serait pas affecté car on calcule sur ces branches des variations d'énergie interne, indépendantes du détail de la transformation. Le rendement serait donc inchangé !

***Exercice 3** : Etude du cycle diesel pour un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont indépendantes de T. Soit le cycle présenté ci-dessous : AB et CD sont des adiabatiques réversibles, DA est isochore et BC isobare.*



Faire le bilan et calculer le rendement de ce cycle. On pourra poser $a = \frac{V_1}{V_2}$ *et* $b = \frac{V_1'}{V_2}$.

En pratique, le cycle diesel accepte des taux de compression plus important que le cycle d'Otto et l'on peut obtenir de meilleurs rendements. Une fois de plus, le rendement obtenu est cependant inférieur à celui du cycle de Carnot.

Chapitre VII : MELANGE DE PLUSIEURS CORPS PURS
(Etat d'équilibre naturel)

Dans les chapitres précédents, nous avons principalement pris l'exemple du corps pur. Toutefois, la description des mélanges est essentielle, par exemple en chimie, pour l'étude des réactions chimiques. Une fois de plus, la problématique est double :

- chercher l'état d'équilibre naturel à l'aide du théorème d'extremum
- décrire l'état d'équilibre naturel par un jeu de grandeurs d'état.

On s'intéressera essentiellement au deuxième point dans ce chapitre (la recherche de l'état d'équilibre naturel d'un mélange réactif grâce à la « loi d'action de masse » sera traité dans le cours de chimie). On suppose donc que l'on connaît les nombres N_i d'atomes ou molécules de chaque constituant dans le mélange à l'équilibre.

I - Généralités

Comme dans le chapitre précédent, on privilégie l'enthalpie libre, G, dont les variables naturelles sont proches des paramètres contrôlés dans une expérience. Soit un mélange de r constituants ($r > 1$); en généralisant le raisonnement effectué pour le corps pur, il est facile de réaliser que les $r + 2$ variables naturelles de G sont : T, p et les nombres N_i (i = 1 à r), soit :

$$G(T, p, N_1, N_2, ...N_r)$$

1) Relation de « Gibbs-Duhem » :

Pour un corps pur, on avait $G = N\mu = n\mu_{mol}$. Que devient cette relation pour un mélange de r constituants ? Prenons l'exemple d'un mélange binaire (2 constituants) où l'enthalpie libre s'écrit :

$$G(T, p, N_1, N_2)$$

L'enthalpie libre possède maintenant deux variables naturelles extensives. On ne peut donc pas appliquer directement la relation de « Gibbs-Duhem ». Pour y parvenir, on effectue une transformation de Legendre en posant : $K_1 = G - \mu_1 N_1$, et les variables naturelles de la fonction K_1 sont T, p, μ_1 et N_2. N_2 étant la seule variable extensive, on peut écrire la relation de « Gibbs-Duhem » correspondante, soit :

$$K_1(T, p, \mu_1, N_2) = N_2 \mu_2(T, p, \mu_1), \text{ soit } G - \mu_1 N_1 = \mu_2 N_2$$

ce qui implique :

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$$

Le raisonnement se généralise pour une valeur de r quelconque et conduit à :

$$G = \sum_{i=1}^{r} \mu_i N_i = \sum_{i=1}^{r} \mu_{imol} n_i$$

On notera que ce résultat est général, c'est à dire indépendant de tout modèle.

2) Potentiels chimiques, activités :

$G(T, p, N_1, ...N_r)$ contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel d'un mélange. Il en sera de même de la donnée de l'ensemble des potentiels chimiques, par exemple μ_{imol}, exprimés en fonction des bonnes variables intensives (si on a par ailleurs les nombres de moles, n_i). Pour construire ces variables intensives, on utilise les nombres N_i et on définit les fractions molaires :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{N_i}{N} \quad \text{avec} \quad N = \sum_{i=1}^{r} N_i$$

On exprimera alors chaque μ_i en fonction de *T, p* et des variables x_i.

Pour des raisons pratiques, on définit de plus l'activité par :

$$\mu_{imol} = \underbrace{\mu_i^{\oplus}(T)}_{\substack{\text{corps pur dans les} \\ \text{conditions standards}}} + RT \underbrace{\ln a_i}_{\substack{\text{correction due} \\ \text{au mélange}}}$$

a_i est l'activité du constituant *i* dans le mélange. $\mu_i^{\oplus}(T) = \mu_{imol}^{+}(T, p^o)$ est le potentiel chimique du constituant i pur, dans les conditions standards (à p^o = 1 bar et à la température T). Ainsi, le symbole + est utilisé pour désigner le corps pur, le symbole o précise que l'on se trouve dans les conditions standards. Cette définition est indépendante de tout modèle. L'activité dépend de *T, p* et des fractions molaires x_i.

***Exercice 1** : Donner les variables naturelles de l'énergie interne U, de l'enthalpie H et de l'énergie libre F, pour un mélange de r constituants.*

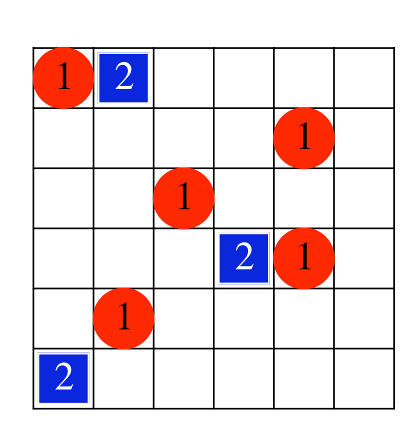
II – Mélange idéal

1) Mélange idéal de gaz :

Le but de ce paragraphe est de décrire un mélange de deux ou plusieurs gaz parfaits. Pour ceci, nous reviendrons dans un premier temps au modèle simple de gaz, déjà utilisé au chapitre 2, pour généraliser ensuite les conclusions à un mélange de gaz parfaits quelconque.

a) Modèle simple :

On mélange deux gaz parfaits. Si l'on revient au modèle simple sur un réseau (voir chapitre 2), chaque case est maintenant :



$$\text{soit}\begin{cases}\text{occupée par un atome 1}\\ \text{occupée par un atome 2}\\ \text{vide}\end{cases}$$

Avec N_0 cases, N_1 atomes 1, N_2 atomes 2 et $N = N_1 + N_2$, le nombre d'états microscopiques est :

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!(N_0 - N_1 - N_2)!},$$

soit, $$\ln\Omega = -N_1\ln\frac{N_1}{N_0} - N_2\ln\frac{N_2}{N_0} - (N_0 - N)\ln\left(\frac{N_0 - N}{N_0}\right)$$

Pour $N << N_0$ (limite diluée), cette expression devient ($V = N_0 v_0$) :

$$\ln\Omega = -N_1\ln\left(\frac{N_1 v_0}{V}\right) - N_2\ln\left(\frac{N_2 v_0}{V}\right)$$

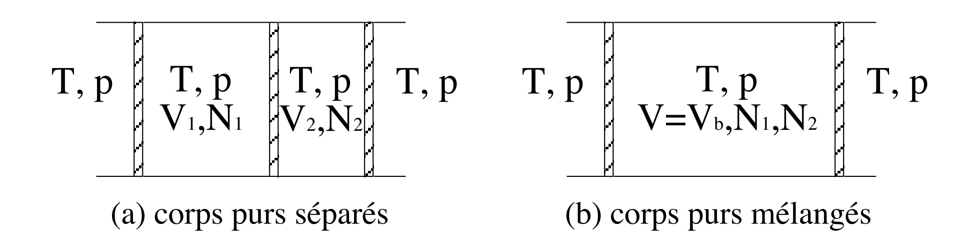
soit :

$$\ln\Omega = \underbrace{N_1\ln\left(\frac{N}{N_1}\right) + N_2\ln\left(\frac{N}{N_2}\right)}_{\text{donne la correction due au mélange}} \underbrace{+N\ln\left(\frac{V}{Nv_0}\right)}_{\text{ce que l'on avait pour N atomes d'un corps pur}}$$

On trouve ainsi l'entropie (en multipliant par k_B) dans la situation mélangée. Il est alors intéressant de comparer ce résultat avec celui obtenu dans le cas où les deux corps purs sont séparés.

b) Grandeurs de mélange :

On calcule la différence entre la valeur d'une grandeur d'état extensive pour les corps purs séparés et mélangés. On définit ainsi des **grandeurs de mélange**. L'idée étant de spécifier l'influence du mélange, la comparaison est faite pour les mêmes valeurs de T et p.



(a) corps purs séparés (b) corps purs mélangés

La grandeur de mélange X_m sera définie par : $X_m = X_b - X_a$. Reprenons le calcul de l'entropie. Dans la situation (a), on a (pour le modèle simple) :

$$\ln \Omega_a = N_1 \ln\left(\frac{V_1}{N_1 v_0}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V_2}{N_2 v_0}\right)$$

mais : $pV_1 = N_1 k_B T$ et $pV_2 = N_2 k_B T$, ce qui implique :

$$\frac{\mathrm{V}_1}{\mathrm{N}_1} = \frac{V_2}{N_2} = v_N = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_a}{N}$$

où V_a est le volume du système (l'ensemble des deux compartiments) dans la situation (a). L'entropie dans la situation (a) s'écrit donc :

$$S_a = k_B \ln \Omega_a = k_B (N_1 + N_2) \ln\left(\frac{V_a}{N v_0}\right) = k_B N \ln\left(\frac{V_a}{N v_0}\right)$$

De même, pour la situation (b), nous avons trouvé :

$$\ln \Omega_b = N_1 \ln\left(\frac{N}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N}{N_2}\right) + N \ln\left(\frac{V_b}{N v_0}\right)$$

La pression s'écrit : $\dfrac{p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V_b}\right)_{U,N} = \dfrac{N k_B}{V_b}$ et $pV_b = \left(N_1 + N_2\right) k_B T$

Les valeurs de T et p étant par définition identiques en (a) et (b), on tire :

$$\mathrm{V}_\mathrm{b} = V_a \text{ soit } V_m = 0$$

Pour le système étudié, le **volume de mélange est nul**.
De plus, la pression totale est la somme des **pressions partielles** définies par :

$$p_i V = N_i k_B T$$

On a encore : $S_b = k_B \ln \Omega_b = S_a + k_B N_1 \ln\left(\dfrac{N}{N_1}\right) + k_B N_2 \ln\left(\dfrac{N}{N_2}\right)$

Soit l'expression de l'entropie de mélange :

$$\boxed{S_m = k_B N_1 \ln\left(\frac{N}{N_1}\right) + k_B N_2 \ln\left(\frac{N}{N_2}\right)}$$

On a encore, avec $x = N_1/N$: $\boxed{S_m = -k_B N\left[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\right]}$

Notons que S_m est positif car chaque logarithme est négatif dans le second membre.
Ce modèle simple, qui ne prend pas en compte les vitesses des atomes, ne permet pas de calculer l'énergie interne. Toutefois, on peut rappeler que, pour un gaz parfait :

$$\frac{U}{N} = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où < > indique que l'on prend la valeur moyenne de la quantité concernée (ici v^2) sur tous les atomes.

Donc l'énergie interne par atome, U/N, est indépendante de la masse et donc de la nature de l'atome considéré dans le mélange. Il est donc logique de conclure que U ne change pas lors d'un mélange de gaz parfaits. En d'autres termes, l'énergie interne de mélange d'un mélange de gaz parfaits est nulle :

$$U_m = 0$$

Ayant déjà trouvé $V_m = 0$, on tire alors : $H_m = 0$

Enfin, la relation $G = H - TS$ implique, pour un mélange de gaz parfaits :

$$G_m = -TS_m$$

Soit l'enthalpie libre de mélange :

$$G_m = -k_B T N_1 \ln\left(\frac{N}{N_1}\right) - k_B T N_2 \ln\left(\frac{N}{N_2}\right)$$

Pour avoir l'enthalpie libre du système mélangé, G_b, il suffit de rajouter G_a (la contribution des corps purs séparés) à l'enthalpie libre de mélange. G_a est obtenue en appliquant la relation de « Gibbs-Duhem » à chacun des corps purs, soit :

$$G_b = N_1 \mu_1^+(T,p) + N_2 \mu_2^+(T,p) + G_m$$

On rappelle que le symbole + précise que l'on décrit les corps purs.
Cette expression s'écrit sous la forme :

$$G_b(T,p,N_1,N_2) = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2$$

avec : $\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^+(T,p) + k_B T \ln x_i$ pour $i = 1$ ou 2

qui donne l'expression du potentiel chimique du constituant i dans le mélange. Cette formule est générale à tout mélange de gaz parfaits : le potentiel chimique d'un constituant dans le mélange est égal à la somme du terme corps pur et d'un terme proportionnel à $k_B T$ que multiplie le logarithme de la fraction molaire du constituant i (on retrouve bien le corps pur si $x_i = 1$).

Normalisée par mole, cette expression devient :

$$\boxed{\mu_{i,mol}(T,p,x_i) = \mu^{+}_{i,mol}(T,p) + RT\ln x_i}$$

Quand on a une expression de ce type, on parle de **mélange idéal. Un mélange de gaz parfait est donc un mélange idéal.**

c) Activité :

L'expression précédente permet de calculer l'activité d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits. Il suffit pour cela de se rappeler de l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait (corps pur) :

$$\mu^{+}_{i,mol}(T,p) = \mu^{+}_{i,mol}(T,p_0) + RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

ce qui implique, si l'on prend pour p_0 la pression standard, $p^o = 1$ bar :

$$\mu^{+}_{i,mol}(T,p) = \mu^{\oplus}(T) + RT\ln\left(\frac{p}{p^o}\right)$$

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits s'écrit donc :

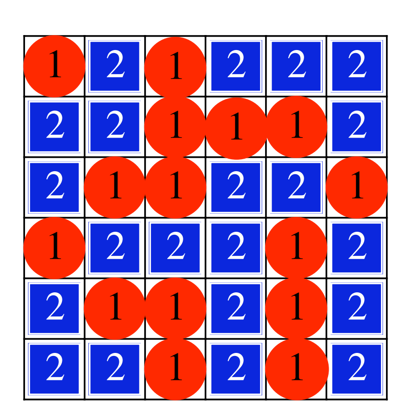
$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu^{\oplus}(T) + RT\ln\left(\frac{x_i p}{p^o}\right)$$

Soit : $$\boxed{a_i = x_i \frac{p}{p^o}}$$

Cette formule est vraie quelque soit le nombre de constituants, pour tout mélange de gaz parfaits, mono ou polyatomiques.

2) Solution idéale :

On considère maintenant un mélange de liquides, supposés incompressibles. Le modèle est maintenant le suivant :



$N_1 + N_2 = N$ nombre de cases

Par rapport au corps pur, on obtient les états microscopiques en permutant les atomes, soit :

$$\Omega_m = \frac{N!}{N_1!\,N_2!}$$

Il s'agit bien directement d'un terme de mélange, car ce nombre d'état est égal à 1 si $N_1 = 0$ ou $N_1 = N$. On compte ici le nombre d'états microscopiques supplémentaires induit par le mélange.

Remarque : Ce comptage signifie que l'on compte la même énergie d'interaction pour les paires (1, 1), (1, 2) et (2, 2), car tous les états que l'on compte, pour obtenir l'entropie grâce à la formule de Bolzmann, doivent avoir la même énergie. Les interactions entre 1-1, 1-2 et 2-2 doivent donc être comparables. Cette approximation ne sera donc pas valable pour tous les mélanges liquides.

a) Grandeurs de mélange :

L'expression de Ω_m écrite ci-dessus implique :

$$S_m = k_B \ln \Omega_m = -k_B N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) - k_B N_2 \ln\left(\frac{N_2}{N}\right)$$

De plus, par construction, U_m ou V_m sont nuls dans ce modèle (l'énergie et le volume sont les mêmes dans les cas séparés ou mélangés). On peut donc écrire : $G_m = - T\, S_m$, et l'enthalpie libre de mélange a la même expression que pour le mélange de gaz parfaits, même si le potentiel chimique des corps purs est certainement très différents !

On obtient encore :

$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu^{+}_{i,mol}(T,p) + RT \ln x_i$$

Le mélange ainsi décrit est donc **idéal**. On retiendra qu'il existe des mélanges liquides qui peuvent être décrits comme des mélanges idéaux.

b) Activité:

Pour calculer l'activité dans un mélange liquide idéal, on rappelle l'expression du potentiel chimique d'un corps pur incompressible (voir exercice 11 du chapitre III) :

$$\mu_{i,mol}^{+}(T,p) = \mu_i^{\oplus}(T) + V_{i,mol}(p - p^o)$$

Donc si chaque liquide dans le mélange est supposé incompressible, on a :

$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu_i^{\oplus}(T) + \underbrace{V_{i,mol}(p - p^o) + RT\ln x_i}_{RT\ln a_i},$$

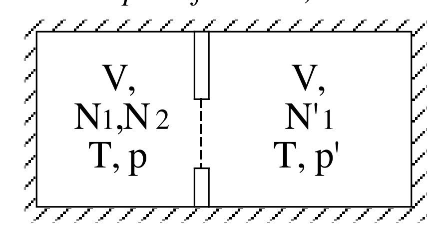
ou :

$$a_i = x_i \exp\left(\frac{V_{i,mol}(p - p^o)}{RT}\right)$$

Le volume molaire étant faible, on utilisera souvent en pratique (par exemple lors de l'étude des équilibres chimiques) :

$a_i \approx x_i$ **dans le cas d'une solution idéale**

Exercice 2 *: On considère le dispositif suivant, thermostaté à la température T :*



On place dans le compartiment de gauche un mélange de deux gaz parfaits (1) et (2). La paroi centrale, dite ***semi-perméable****, ne laisse passer que les atomes de type (1). A l'équilibre, on note N_1* et *N'_1 les nombres d'atomes du gaz (1) dans chaque compartiment et N_2 le nombre d'atomes du gaz (2) du côté gauche.*

1) Démontrer que la pression partielle du gaz (1) est la même dans les deux compartiments. En déduire qu'il existe une surpression Π, appelée ***pression osmotique****, dans le compartiment de gauche. Calculer* ***Π*** *en fonction de T, N_2 et V.*

2) On refait la même expérience avec des liquides supposés incompressibles. On place le solvant pur à droite et un mélange solvant + soluté à gauche. Ce mélange est supposé idéal. On note x la fraction molaire du soluté dans le compartiment de gauche (celui-ci ne pouvant pas franchir la paroi semi-perméable) et v_0 le volume par atome du solvant ($N_A v_0 = V_0$ est donc le volume molaire du solvant).

Suite de l'exercice 2 :

Montrer que : $\Pi = -\frac{k_B T}{v_0}\ln(1-x) = -\frac{RT}{V_0}\ln(1-x)$

Pour x << 1, on a $\ln(1-x) \approx -x$*. En déduire une expression approchée de la pression osmotique dans le cas dilué. Comparer avec le cas du mélange gazeux.*

Application numérique : *le solvant est de l'eau,* M_{mol} *= 18g /Mol, ρ = 1g/cm*^{3}*, T = 300 K, x =* 10^{-4}*, R = 8,32 J* K^{-1} *Mol*$^{-1}$*.*

III – Limite idéalement diluée :

1) Généralités :

Il existe des solutions non idéales car les interactions entre les paires (1, 1), (1, 2) et (2, 2) ne sont pas identiques.

Exercice 3 *:*

On décrit un mélange de deux liquides dont l'enthalpie libre de mélange s'écrit :

$$G_m = K\frac{N_1 N_2}{N} - k_B T\left[N_1 \ln\frac{N}{N_1} + N_2 \ln\frac{N}{N_2}\right]$$

Donner l'expression des potentiels chimiques μ_1 *et* μ_2 *en fonction de la composition du mélange et des potentiels chimiques des corps purs.*

On trouve ainsi : $\mu_1 = \mu_1^+(T,p) + K(1-x_1)^2 + k_B T \ln x_1$

et $\mu_2 = \mu_2^+(T,p) + Kx_1^2 + k_B T \ln(1-x_1) = \mu_2^+(T,p) + K(1-x_2)^2 + k_B T \ln x_2$

Soit, de manière générale, en normalisant par mole :

$$\mu_{i,mol} = \mu_{i,mol}^+(T,p) + KN_A(1-x_i)^2 + RT\ln x_i$$

Le mélange n'est donc idéal que pour $K = 0$.

Si l'on néglige la variation avec p du potentiel chimique du corps pur, on obtient :

$$\mu_{i,mol} \approx \mu_i^{\oplus}(T) + \underbrace{\left[KN_A(1-x_i)^2 + RT\ln x_i\right]}_{RT\ln a_i}$$

Soit : $$a_i \approx x_i \exp\left(\frac{K(1-x_i)^2}{k_B T}\right)$$

2) Limite diluée :

Plaçons nous maintenant dans la limite diluée : $x_1 << 1$ et $x_2 \approx 1$. On dira que le composé majoritaire (2) est le solvant et que (1) est le soluté, qui se trouve en faible concentration dans le solvant. On trouve, en simplifiant les expressions précédentes :

Pour le solvant : $a_2 \approx 1$ $\quad \mu_2 \approx \mu_2^{\oplus}(T)$

Pour le soluté : $a_1 \approx x_1 \exp\left(\frac{K}{k_B T}\right) = \gamma_\infty x_1$, avec $\gamma_\infty(T) = \exp\left(\frac{K}{k_B T}\right)$

Ainsi, si l'on pose : $\mu_i^o(T) = \mu_i^{\oplus}(T) + KN_A$, on obtient : $\mu_{i,mol}(T) = \mu_i^o(T) + RT\ln x_i$

L'expression de l'activité ressemble à celle d'un constituant dans un mélange idéal. On dit que le soluté est « **idéalement dilué** ». On retiendra que cette limite permet de décrire de manière simple un mélange quelconque (non idéal), dans le cas où le ou les solutés sont en concentration faible dans un solvant. Cette remarque est particulièrement importante dans le cas des solutions ioniques et est utilisée en chimie des solutions.

IV – Grandeurs molaires partielles :

Remarque : Ce paragraphe n'est en général pas au programme en premier cycle. Pour cette raison, nous donnons la correction des exercices.

Rappelons l'expression générale de l'enthalpie libre d'un mélange :

$$G = \sum_{i=1}^{r} \mu_i N_i = \sum_{i=1}^{r} \mu_{i,mol} n_i$$

Ceci implique : $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial \mu_{i,mol}}{\partial T}\right)_{p,n_i}$ et $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial \mu_{i,mol}}{\partial p}\right)_{T,n_i}$

On voit que chacune de ces grandeurs d'état s'écrit sous la forme :

$$A = \sum_{i=1}^{r} n_i A_{i,mol}$$

$A_{i,mol}$ est une grandeur intensive qui est appelée **grandeur molaire partielle**.

Exercice 4 : *Montrer que l'on a encore* $A_{i,mol} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$.

On prendra l'exemple de S et de V.

Correction : S ou V se calculent en prenant une dérivée partielle de G, à T ou p constant. Dans les deux cas, les nombres n_i sont laissés constants dans la dérivation. De manière générale, on écrira :

$$A_{i,mol} = \left(\frac{\partial \mu_{i,mol}}{\partial X}\right)_{Y,n_j} \quad et \quad A = \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{Y,n_j}$$

Pour appliquer cette formule à S, on prendra X = -T et Y = p. Il faut inverser les rôles de T et p pour appliquer le résultat à V. L'important est que X n'est pas une des variables n_i. En utilisant la relation existant entre les potentiels chimiques et G, on obtient :

$$A_{i,mol} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{X,Y,n_{j\neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{Y,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{X,Y,n_{j\neq i}}$$

soit le résultat annoncé (en remplaçant les symboles X et Y par leur expression).

Ainsi, le volume *V* s'écrit comme une somme des volumes molaires partiels multipliés par les nombres de moles n_i de chaque constituant :

$$V = \sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial \mu_{i,mol}}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

Le volume molaire partiel du constituant *i* est le volume qu'occupe une mole de ce constituant dans le mélange. Cette quantité n'est pas nécessairement égale au volume molaire du corps pur correspondant.

Exercice 5 : *Si l'on mélange 1 L d'eau et 1 L d'éthanol, on obtient 1,97 L de mélange. En quoi cette expérience est-elle reliée à la discussion précédente ?*

Correction : le volume molaire partiel est une fonction de T, p mais aussi de la composition du mélange. Ce n'est donc pas une somme pondérée par les nombres de moles d'eau et d'alcool des volumes molaires des deux corps purs. En général, lors d'un mélange, les volumes ne sont pas additifs (c'est cependant le cas si le mélange est idéal, voir exercice 6). Notons que cela ne remet pas en cause la caractère extensif du volume (quand on mélange, on ne se contente pas de doubler la taille de l'expérience).

***Exercice 6** :*

On suppose que le mélange eau-éthanol est décrit par l'enthalpie libre de mélange :

$$G_m(T,p,N_1,N_2) = K(p)\frac{N_1N_2}{N} - k_BT\left[N_1 Ln\frac{N}{N_1} + N_2 Ln\frac{N}{N_2}\right]$$

Calculer le volume molaire partiel de chaque constituant dans le mélange et le rapport V/n en fonction de $V^+_{1,mol}$, $V^+_{2,mol}$, x_1 et $N_A\frac{dK}{dp}$. A quelle condition ce modèle explique-t-il le résultat expérimental donné dans l'exercice 5 ?

<u>Correction :</u> l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G_m(T,p,n_1,n_2) = n_1\mu^+_{1,mol}(T,p) + n_2\mu^+_{2,mol}(T,p) + N_AK(p)\frac{n_1n_2}{n} - RT\left[n_1 Ln\frac{n}{n_1} + n_2 Ln\frac{n}{n_2}\right]$$

et :
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = n_1\left(\frac{\partial\mu^+_{1,mol}}{\partial p}\right)_T + n_2\left(\frac{\partial\mu^+_{2,mol}}{\partial p}\right)_T + N_A\frac{n_1n_2}{n}\frac{dK}{dp}$$

soit :
$$V = n_1V^+_{1,mol} + n_2V^+_{2,mol} + N_A\frac{n_1n_2}{n}\frac{dK}{dp}$$

on applique alors directement :
$$V_{i,mol} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

on obtient :
$$V_{1,mol} = V^+_{1,mol} + N_A\frac{dK}{dp}\left(\frac{n_2}{n} - \frac{n_1n_2}{n^2}\right) = V^+_{1,mol} + N_A\frac{dK}{dp}(1-x_1)^2$$

et :
$$V_{2,mol} = V^+_{2,mol} + N_A\frac{dK}{dp}x_1^2$$

De même, en utilisant l'expression précédente de V, on a :

$$\frac{V}{n} = x_1V^+_{1,mol} + (1-x_1)V^+_{2,mol} + N_Ax_1(1-x_1)\frac{dK}{dp}$$

Le dernier terme à droite du signe égal est une correction à une simple extrapolation linéaire entre les deux corps purs.

- Si dK/dp = 0, l'extrapolation linéaire est valable et le volume d'une solution est la somme des volumes de chacun des corps purs avant mélange. Ceci est en particulier vrai si K = 0 (cas du mélange idéal).

- Si dK/dp < 0, le volume total du mélange est inférieur à la somme des volumes des corps purs avant mélange. C'est le cas du mélange eau/éthanol.

- Le cas dK/dp > 0 conduirait à la conclusion inverse.

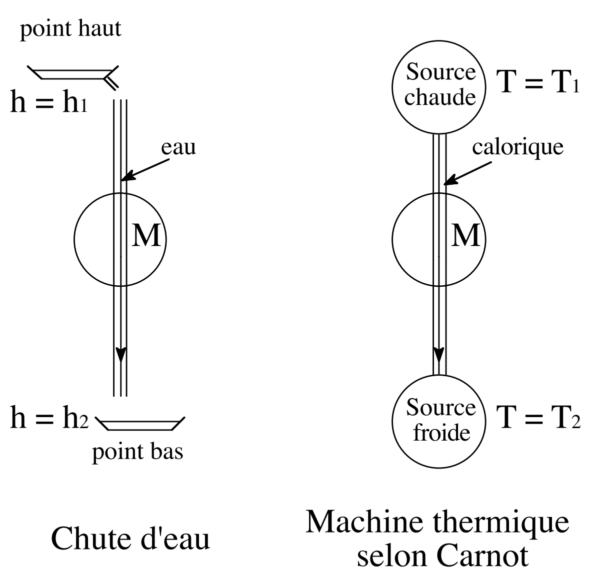
Chapitre VIII : UN PEU D'HISTOIRE

Il est d'usage de déclarer que la thermodynamique est devenue une science en 1824 lorsque Sadi Carnot publia son mémoire : « réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance ». Ainsi l'expérience fondatrice de la thermodynamique fut la machine thermique, très éloignée du système à deux compartiments qui est décrit au premier chapitre de ce cours. C'est dire que l'approche historique de la thermodynamique est bien différente de la présentation que nous avons adoptée. Même si nous pensons qu'il aurait été plus difficile de suivre le point de vue historique, le présenter *a posteriori* est intéressant pour plusieurs raisons. D'une part, il permet au lecteur de comprendre ce que signifient les « principes » encore souvent cités actuellement. D'autre part, cela aide à réaliser comment la science se construit. Le but de ce dernier chapitre est ainsi de décrire les principales étapes qui ont conduit du travail de Carnot à la thermodynamique moderne.

I - La machine de Carnot :

1) Le théorème de Carnot :

Lorsque Carnot s'interroge sur les machines thermiques, on ne sait presque rien à leur sujet. Pourtant, elles sont déjà importantes au développement industriel. S. Carnot imagine alors une machine thermique par analogie avec la seule machine que l'on connaît à l'époque : une roue entraînée par une chute d'eau.



Chute d'eau — Machine thermique selon Carnot

De même qu'une roue utilisant l'eau d'une rivière puise l'eau dans un point haut pour la rejeter dans un point bas, Carnot suppose que la machine thermique est traversée par un

fluide : **le calorique** (l'ancien mot pour la chaleur). Avec cette hypothèse, il faut donc non seulement l'équivalent du point haut, la **source chaude**, mais aussi l'équivalent du point bas, la **source froide**. La chaleur ne fait que traverser la machine pour produire du travail. Tout ce qui rentre venant de la source chaude doit ressortir vers la source froide : *pour Carnot la chaleur se conserve* ! Carnot introduit donc, par un raisonnement faux, une idée juste : il faut deux sources de chaleur pour produire du travail.

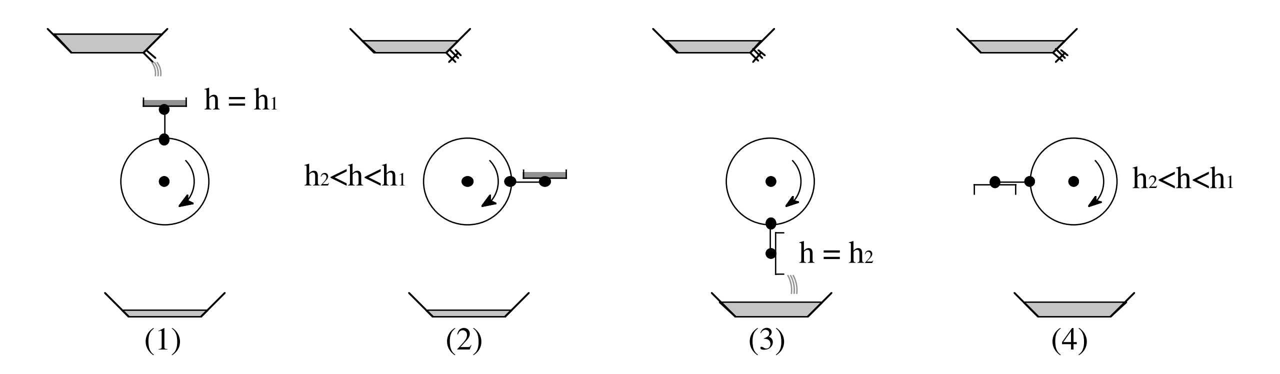
Carnot introduit une autre idée nouvelle grâce à l'analogie avec la chute d'eau : le rendement de la machine sera maximum s'il n'y a aucune fuite, c'est à dire si tout le calorique venant de la source chaude passe à travers la machine. Dans ce cas, si après une première étape où la machine a fourni du travail, on fait marcher la machine à l'envers, on fera revenir tout le calorique vers la source chaude, en consommant exactement le travail produit lors de la première étape. Le fonctionnement « sans fuite » ou idéal de la machine est donc **réversible**. C'est dans ce cas seulement que le rendement sera maximum. Ce rendement optimum ne dépendra que des caractéristiques des sources, c'est à dire de leurs températures.

Carnot démontre ces arguments grâce à un raisonnement par l'absurde. Ils sont connus sous le nom de **théorème de Carnot**.

2) Le cycle de Carnot :

Le mémoire de Carnot ne comporte pratiquement pas d'équation. C'est Clapeyron qui formalisa les idées de Carnot, en introduisant le cycle ditherme réversible. L'analogie avec une chute d'eau nous dit à nouveau comment concevoir le cycle.

Une roue (munie d'un seul récipient dans sa version la plus simple) transporte de l'eau. Le cycle se fait en quatre étapes :



• (1) le récipient étant à la hauteur h_1 du point haut, on prélève de l'eau à cette source.

• (2) le poids de l'eau entraîne la roue et le récipient passe de h_1 à h_2, sans échange avec les sources. Cette étape produit du travail.

• (3) on redonne la totalité de l'eau prélevée à l'étape (1) au point bas, le récipient étant à l'altitude h_2.

• (4) sur sa lancée et sans échange avec une source, le récipient revient à la position initiale. On notera que l'on re-consomme une partie du travail produit en (2) au cours de cette étape. C'est le prix à payer pour revenir au point de départ.

Le cycle de Carnot est le parfait analogue du cycle précédent. L'équivalent de la hauteur h est la température T et on décrit donc un cycle constitué de quatre transformations supposées réversibles :

• (1) une transformation isotherme à $T = T_1$ au cours de laquelle le système reçoit $Q_1 > 0$ de la source chaude.

• (2) une transformation adiabatique réversible au cours de laquelle la machine passe de T_1 à T_2.

• (3) une transformation isotherme à $T = T_2$ au cours de laquelle le système reçoit $Q_2 < 0$ de la source froide (donc cède de la chaleur à la source froide)

• (4) une transformation adiabatique réversible au cours de laquelle la machine passe de T_2 à T_1 et revient au point de départ.

On notera que l'on re-consomme dans les étapes (3) et (4) une partie du travail fourni au cours des étapes (1) et (2).

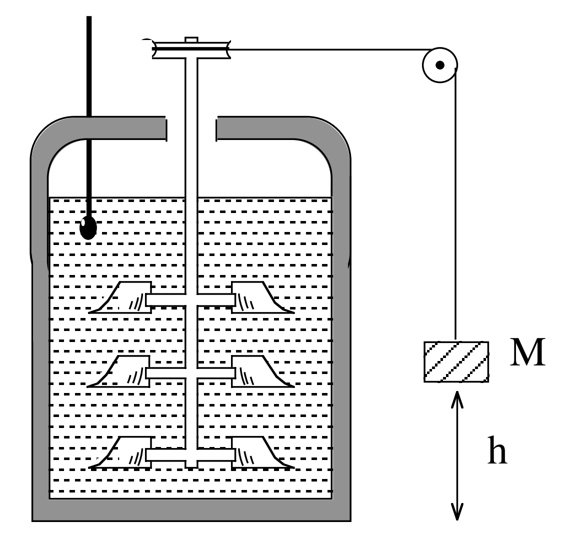
Pour Carnot, la chaleur se conserve et le bilan pour le cycle s'écrit alors :

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

II - L'énergie se conserve :

1) Le premier principe de la thermodynamique :

Très vite, le principe de la conservation de la chaleur va être contestée. L'expérience capitale a été réalisée par Joule en 1842 qui démontre que l'on peut intégralement transformer du travail en chaleur.



L'expérience consiste à faire tourner des pales dans un fluide visqueux. Le travail est fourni par la descente d'une masse M. On connaissait l'énergie potentielle et le travail fourni au système était donc calculable. De même, mesurant l'élévation de température du fluide visqueux, on savait calculer la chaleur reçue par ce système car la capacité calorifique était connue.

Cette expérience, qui était un tour de force pour l'époque, démontre l'*équivalence du travail et de la chaleur*. La généralisation de ce résultat, présenté comme un postulat est la première version du **premier principe de la thermodynamique**. Peu après, Clausius donna à ce principe sa forme définitive en introduisant l'énergie interne. On postule alors :

La variation de l'énergie interne d'un système fermé au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur reçus de son environnement durant la transformation.

On écrit : $\Delta U = W + Q$

ou, pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Comme on le voit, cet énoncé se focalise sur des systèmes fermés (il n'y a que deux termes dans le second membre). De plus, on reconnaît pour la première fois un rôle privilégié à l'énergie interne (l'énoncé du premier principe implique que U est une grandeur d'état, même si à l'époque l'objet d'étude est d'abord la transformation).

On retiendra que le premier principe n'est rien d'autre que l'énoncé du postulat général de la conservation de l'énergie, les différents modes d'échanges pour un système fermé étant détaillés.

2) Le second principe de la thermodynamique :

Grâce au premier principe, le rendement d'une machine thermique fonctionnant sur un cycle de Carnot peut être précisé. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le premier principe implique :

$$r = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

où $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$ sont les quantités de chaleur reçues des sources chaude et froide.

La conservation de la chaleur étant abandonnée, la source froide ne s'impose plus. Ainsi, la supprimer (faire $Q_2 = 0$) permettrait un rendement optimum égal à 1. Cependant, depuis Carnot, l'idée de la présence obligatoire de la source froide s'est imposée (en particulier expérimentalement). Quelques scientifiques, dont Clausius, pensent donc qu'il ne faut pas abandonner, mais simplement améliorer le raisonnement de Carnot. La présence de la source froide n'étant plus démontrable, il faut la postuler. Plus généralement, certaines transformations compatibles avec le premier principe ne sont pas observées en pratique. Cela va donner le **second principe de la thermodynamique** qui peut être énoncé sous plusieurs formes équivalentes :

Enoncé de Clausius : *Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu spontanément.*

<u>Enoncé de Kelvin :</u> *A l'aide d'un système qui décrit un cycle monotherme, il est impossible de recueillir du travail.*

Ces deux énoncés sont équivalents. Il impliquent qu'il faut au moins deux sources pour fournir du travail et permettent de démontrer le théorème de Carnot :

Le rendement d'une machine thermique est optimum dans le cas réversible et toutes les machines thermiques réversibles fonctionnant entre deux sources dont les températures sont t_1 et t_2 (dans une échelle de température donnée) ont le même rendement.

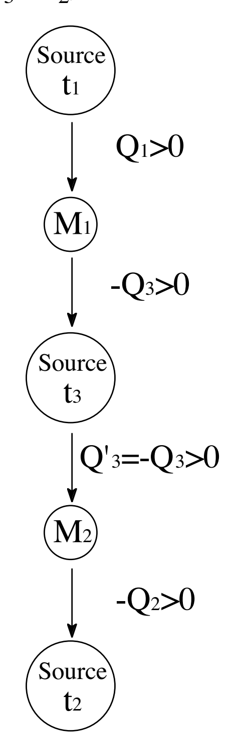
Clausius garde donc de Carnot l'idée d'un fonctionnement optimum (réversible) de la machine, même si la notion de transformation réversible devient beaucoup moins clair. Ce rendement optimum ne peut dépendre que des caractéristiques des sources, c'est à dire de leur températures. Ayant l'expression du rendement en fonction de Q_1 et Q_2, cela revient à écrire :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -f(t_2, t_1)$$

On a mis un signe moins pour que f soit positive (car est $Q_2 < 0$ et $Q_1 > 0$).

De cette seule relation, Clausius tire deux conclusions capitales :

• si l'on imagine un enchaînement de deux machines entre trois sources (températures $t_1 > t_3 > t_2$) avec des échanges de chaleur précisés sur la figure ci-contre :



On a : $\frac{Q_3}{Q_1} = -f(t_3, t_1)$ et $\frac{Q_2}{Q_3'} = -f(t_2, t_3)$

Prenons alors le cas particulier $Q'_3 = -Q_3$. Cela revient à court-circuiter la source intermédiaire et le dispositif est équivalent à une machine unique fonctionnant entre les sources 1 et 2, soit :

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_2, t_1) = f(t_3, t_1)\, f(t_2, t_3)$$

Notons que l'on a encore $f(t_2, t_1) = 1/f(t_1, t_2)$, et :

$$f(t_2, t_1) = \frac{f(t_2, t_3)}{f(t_1, t_3)}$$

Cette relation est vraie quelle que soit t_3. Si cette température est prise comme référence (supposée constante) et si l'on pose $f(t, t_3) = \varphi(t)$, on trouve finalement :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_1)}$$

La remarque capitale est alors la suivante : le rendement du cycle de Carnot peut être utilisé pour définir une échelle de température **mesurable**, appelée **température thermodynamique** dont l'unité est le **kelvin**. Il suffit de poser $T = \varphi(t)$, soit :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Pour définir complètement l'échelle de température, il suffit de choisir **un** point fixe. On a choisi T_0 = 273,16 K pour la température du point triple de l'eau (voir chapitre IV).

Le second principe implique donc la définition de la température. Simultanément, on a montré (pour un cycle ditherme réversible) :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Si l'on compare à la relation obtenue par Carnot ($Q_1 + Q_2 = 0$), on trouve une nouvelle loi de conservation, mais qui ne concerne pas la chaleur. Une autre grandeur est conservée lorsque l'on revient au point de départ. Donc ce raisonnement implique l'existence d'une nouvelle fonction d'état que Clausius appelle **entropie** (à partir du grec $\tau\rho o\pi\eta$ qui signifie « changement » et en rajoutant le préfixe *en* pour rappeler l'analogie avec la notion d'énergie).

Ainsi $\Delta S = 0$ pour un cycle. Si l'on coupe le cycle en plusieurs étapes, l'égalité précédente implique pour une transformation non cyclique mais réversible, au cours de laquelle le système reçoit la quantité de chaleur Q d'une source à la température T_0 :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0}$$

De même, si le système échange de la chaleur au cours d'une transformation réversible avec un plus grand nombre de sources, on écrira :

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Enfin, la dernière partie du raisonnement de Clausius concerne les transformations quelconques, donc irréversibles. Dans ce cas, le rendement du cycle de Carnot est inférieur au cas réversible. Cette inégalité se traduit par :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Il est alors facile d'imaginer un cycle dont une partie AB est réversible, l'autre partie BA étant irréversible. On a :

$$\sum_{i \in AB} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{j \in BA} \frac{Q_j}{T_j} < 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta S_{AB} = \sum_{i \in AB} \frac{Q_i}{T_i} = -\Delta S_{BA}$$

soit, pour la transformation irréversible BA :

$$\Delta S_{BA} > \sum_{j \in BA} \frac{Q_j}{T_j}$$

On obtient ainsi l'**inégalité de Clausius**, qui devient égalité dans le cas d'une transformation réversible.

3) Le troisième principe de la thermodynamique :

Par l'intermédiaire des transformations réversibles, on sait donc dès 1865 calculer des variations d'entropie. Toutefois, le second principe ne donne pas de moyen de calculer l'entropie de manière absolue. De même, la signification physique de cette grandeur d'état reste mystérieuse. L'histoire de la thermodynamique héritée de Carnot et de Clausius pourrait s'arrêter en 1875 quand Boltzmann répond à ces deux questions grâce à la formule $S = k_B \ln \Omega$ (voir chapitre II). Cependant, les travaux de Boltzmann furent largement incompris à l'époque et la démarche historique fut poursuivie jusqu'au début du XXème siècle. Ainsi, pour résoudre le problème de l'origine de l'entropie, un troisième postulat fut introduit, appelé **troisième principe de la thermodynamique**. Il postule :

L'entropie S d'un système tend vers zéro lorsque la température thermodynamique T tend vers zéro.

Il faut noter que le troisième principe est inutile car son contenu est démontrable si l'on admet la formule de Boltzmann. La même remarque s'applique au second principe. L'intérêt de la présentation que nous avons choisi au début de ce cours est ainsi de n'introduire qu'un seul postulat (une fois admise la conservation de l'énergie).

III - Lien avec la thermodynamique moderne :

Pour terminer ce chapitre, il faut montrer l'équivalence entre l'approche historique et la démarche que nous avons développée dans ce cours. Rappelons que la thermodynamique a deux buts complémentaires :

- décrire l'état d'équilibre naturel d'un système macroscopique à l'aide de grandeurs d'état.
- chercher l'état d'équilibre naturel à l'aide du théorème d'extremum.

Ces deux aspects sont mélangés dans l'approche historique et en particulier dans l'énoncé du second principe, ce qui explique la difficulté de cette présentation.

1) L'égalité fondamentale :

Discutons d'abord l'état d'équilibre naturel en reprenant le point de vue historique. Une fois admis les deux premiers principes, on peut écrire, pour une transformation infinitésimale réversible : $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$ et $\delta Q_{rev} = TdS$

où T est la température commune de la source et du système.

De plus, on sait exprimer le travail réversible (car p_0 = p dans le cas réversible) :

$$\delta W_{rev} = -pdV$$

L'ensemble des deux premiers principes implique donc :

$$dU = TdS - pdV$$

Rappelons qu'il s'agit ici d'un bilan pour un système **fermé** !

Cette relation ne fait plus intervenir que des variations de grandeurs d'état. Elle n'est donc pas spécifique aux transformations élémentaires réversibles mais est vraie pour toute transformation **infinitésimale d'un système fermé**. On s'affranchit ainsi de la notion de transformation réversible qui n'est, rappelons le, qu'un concept, et l'on peut décrire les transformations réelles.

Pour généraliser à une transformation quelconque, où N peut varier, il suffit d'ajouter une terme (pour un corps pur) et écrire :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

On a maintenant la variation la plus générale de l'énergie interne d'un corps pur simple et donc l'expression de la différentielle de U (voir chapitre I). Cette expression indique que l'information première (dont découle tout le reste) est la fonction U(S, V, N). On est ramené à ce niveau à la conclusion du chapitre I, en étant passé par une voie beaucoup plus détournée !

Ceci étant, l'équivalence entre les deux démarches est évidente. On passe à ce niveau de la description des transformations à celle de l'état d'équilibre.

2) Le théorème d'extremum :

Reste à se convaincre que le second principe implique le théorème d'extremum. Nous l'avons en fait déjà démontré au chapitre V, en retrouvant l'inégalité de Clausius à partir du théorème d'extremum. L'avantage de la présentation moderne est de clairement mettre en évidence les objectifs. En particulier, les notions de contrainte interne et d'état d'équilibre contraint, pourtant essentielles, n'apparaissent pas clairement dans l'approche historique. Enfin, la signification physique de l'entropie reste également mystérieuse dans cette approche.

Références Bibliographiques

[1] THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE
Cours et exercices avec solutions
Claude Coulon : Professeur à l'université Bordeaux I
Sylvie Le Boiteux : directeur de recherches au CNRS
Patricia Segonds : Maître de conférences à l'université Bordeaux I

Editeur : DUNOD
ISBN : 2100032046 - Code : 43204
Sommaire :
Les fondements de la thermodynamique. Du microscopique à l'état d'équilibre macroscopique. Les principes de base de la thermodynamique. Les équations d'état. Les autres fonctions d'état. Description thermodynamique d'un mélange. Quelques exemples d'applications. Transformations de systèmes fermés. Introduction à l'étude des machines thermiques. Changements de phase d'un corps pur. Thermodynamique chimique. Annexes. Dénombrement des états quantiques dans le cas du gaz parfait. Retour sur la description statistique du gaz parfait. Bibliographie. Index.

Public : 1er cycle universitaire.

[2] TD DE THERMODYNAMIQUE
Claude Coulon : Professeur à l'université Bordeaux I
Patricia Segonds : Maître de conférences
Sylvie Le Boiteux : Directeur de recherches au CNRS
Stéphanie Moreau : Agrégée de sciences physiques
Jean-Pierre Delville : Maître de conférences

Editeur : DUNOD
ISBN : 2100039679 - Code : 43967
Sommaire :
Les principes de base. Les équations d'état. Les autres fonctions d'état. Mélanges : exemples de systèmes complexes. Milieux diélectriques et aimantés. Quelques exemples d'application : transformations de systèmes fermés, machines thermiques.

Public : 1er cycle universitaire.

[3] PHYSIQUE STATISTIQUE ET THERMODYNAMIQUE
Cours et exercices corrigés
Claude Coulon : Professeur à l'université Bordeaux 1
Stéphanie Moreau : Agrégée de physique

Editeur : DUNOD
ISBN : 210004480X - Code : 44480
Sommaire :
Les fondements de la théorie. Rappel des bases de la théorie. Introduction à l'approche moderne (la théorie selon Gibbs). Système en équilibre avec un thermostat ; distribution canonique. Autres distributions. Les systèmes de particules sans interaction. Généralités. Applications. Thermodynamique des systèmes réels. Généralités. Exemple de la transition liquide-gaz. Mélanges de plusieurs constituants. Magnétisme des isolants. Théorie de Landau.

Public : Étudiants de 1er et 2e cycle universitaire

[4] THERMODYNAMICS
Cours
H. B. Callen
Editeur : John Wiley and Sons
1960
Public : Étudiants de 1er et 2e cycle universitaire

[5] INTRODUCTION TO MODERN STATISTICAL MECHANICS
Cours
D. Chandler
Editeur : Oxford University Press- New-York
1987
Public : Étudiants de 1er et 2e cycle universitaire